

BEST AVAILABLE COPY

PHOTORESITIVE MATERIAL

Publication number: JP58152240

Publication date: 1983-09-09

Inventor: FUJITA SHINSAKU; HARADA TOORU; TORIUCHI
MASAHARU

Applicant: FUJI PHOTO FILM CO LTD

Classification:

- International: C09B29/00; G03C8/10; C09B29/00; G03C8/02; (IPC1-
7): C09B27/00; G03C7/00

- european: G03C8/10

Application number: JP19820034580 19820305

Priority number(s): JP19820034580 19820305

[Report a data error here](#)

Abstract of JP58152240

PURPOSE: To obtain a photosensitive material attaining high transfer density close to that attained by processing at room temp. even when processed at a low temp. and having high dye releasing efficiency and high light resistance by adding a specified compound releasing a diffusible yellow dye.

CONSTITUTION: To a photosensitive material is added a compound releasing a diffusible yellow dye represented by formula I, II where Q is CN, CF₃, -CONY<3>Y<4>, -SO₂NY<3>Y<4> or -COOY<6>; Q₁ is H, halogen, -SO₂NY<3>Y<4>, -SO₂Y<5>, -COOY<6>, -CONY<3>Y<4>, (substituted)alkyl, (substituted)alkoxy or a group represented by formula III; Q₂ is CN, CF₃, -SO₂Y<5>, -SO₂NY<3>Y<4>, -COOY<6>, -CONY<3>Y<4> or halo gen; Y is a redox center which releases the diffusible dye by self-cleavage caused by a redox reaction; each of Y<3> and Y<4> is H, (substituted) alkyl, aryl or the like; Y<5> is (substituted)alkyl or aralkyl; Y<6> is (substituted)alkyl, phenyl or halogen; q is 0 or 1; J is sulfonyl or carbonyl; Z is H or (substituted)alkyl; and each of R and R<1> is a group of atoms required to complete a 5- or 6-membered heterocyclic ring. Thus, the transfer efficiency and light fastness of the photosensitive material are enhanced.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開
 ⑩ 公開特許公報 (A) 昭58—152240

⑤Int. Cl.³
 G 03 C 7/00
 C 09 B 27/00

識別記号
 101

厅内整理番号
 8205—2H
 7433—4H

④公開 昭和58年(1983)9月9日
 発明の数 1
 審査請求 未請求

(全 35 頁)

⑥写真感光材料

⑦特 願 昭57—34580
 ⑧出 願 昭57(1982)3月5日

⑨発明者 藤田真作
 南足柄市中沼210番地富士写真
 フィルム株式会社内

⑩発明者 原田徹

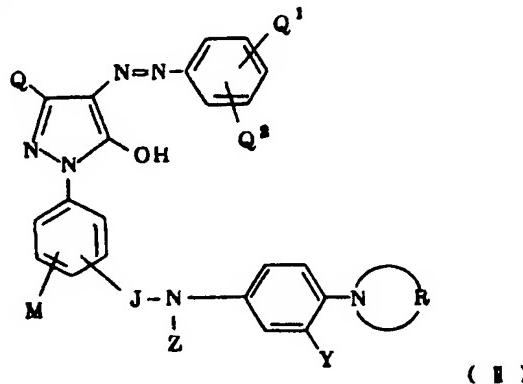
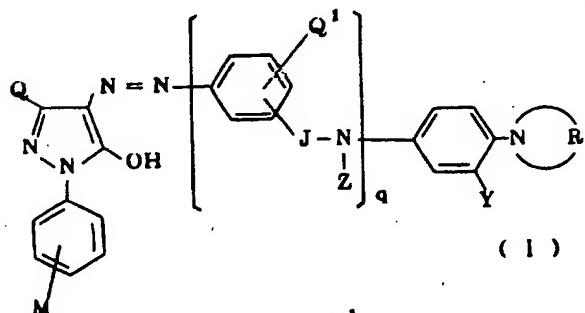
⑪発明者 鳥内正治
 南足柄市中沼210番地富士写真
 フィルム株式会社内
 ⑫出願人 富士写真フィルム株式会社
 南足柄市中沼210番地

明細書

1. 発明の名称 写真感光材料

2. 特許請求の範囲

一般式 (I) または (II) :



ただし Q は、シアノ基、トリフルオロメチル基または $-C_6H_4NY^3Y^4$ で表わされるカルバモイル基（ここで Y^3 は、水素原子、アルキル基または置換アルキル基を表わし、 Y^4 は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アラルキル基またはアリール基を示す。 Y^3 と Y^4 は直接または酸素原子を介して連結した環を形成してもよい）を表わし；M は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アルコキシ基、置換アルコキシ基、 $-SO_2NY^3Y^4$ によつて表わされるスルフアモイル基（ Y^3 、 Y^4 は上記と同様）、 $-COOY^6$ で表わされる基（ Y^6 はアルキル基、置換アルキル基、フェニル基または置換フェニル基を表わす）またはハログン原子を表わし；

Q' は水素原子、ハログン原子、 $-SO_2NY^3Y^4$ で表わされる基（ Y^3 、 Y^4 は上記と同様）、 $-SO_2Y^5$ で表わされる基（ Y^5 はアルキル基、置換アルキル基またはアラルキル基を表わす）、 $COOY^6$ で表わされる基（ Y^6 は上記

と同様)、 $-CONY^3Y^4$ の基(Y^3 、 Y^4 は上記と同様)、アルキル基、置換アルキル基、アルコキシ基、置換アルコキシ基、 $-N(R^1)$ で表わされる基を表わし；

Q_2 は、シアノ基、トリフルオロメチル基、 $-SO_2Y^5$ の基(Y^5 は上記と同様)。

$-SO_2NY^3Y^4$ (Y^3 、 Y^4 は上記と同様)で表わされる基、 $-COOY^6$ で表わされる基(Y^6 は上記と同様)、 $-CONY^3Y^4$ で表わされる基(Y^3 、 Y^4 は上記と同様)、ハログン原子を表わし；

q は0又は1を表わし；Jはスルホニル又はカルボニルから選択された2個の基を表わし；Zは水素原子、アルキル基又は置換アルキル基を表わし；

R及び R^1 は、各4または6員のヘテロ環を完成するに必要な原子群を表わし；

Yは、レドックス反応の結果として自己開裂して拡散性色素を放出する機能を有するレドックスセンターを表わす。

ホンアミドエノール色素放出剤；米国特許 \times 、179,291号、同 \times 、273,855号などに記載のヘテロ環の色素放出剤；

米国特許 \times 、110,113号、西独出願(ULS)2,534,424号、などに記載の色素放出剤；

が、この種の拡散性色素放出化合物の代表例である。これらを用いるカラー拡散転写画像形成法も上記特許中に詳しく記載されている。これらの公知資料に記載されている拡散性色素放出化合物、一般に色素放出レドックス化合物とも呼ばれ、レドックス母核と呼ばれる基と色素(前駆体も含む)部分とが結合した化合物である。これらと感光性ハログン化銀乳剤と共に現像させて発光し、次いで現像すると、現像されたハログン化銀量に応じて、これらのレドックス母核が酸化される。この酸化体は、アルカリ処理液の攻撃によって、拡散性のスルホンアミド基を有する色素部と、非拡散性キノンまたは類似体とに分解する。このようにして生じた拡散性色素が受像層に転写されるとされて

て現わされる化合物の少くとも一種を含有する等感光材料。

2. 発明の詳細な説明

本発明は新規色素放出化合物を含むカラー感光材料に関するものである。さらに詳しくは、ハログン化銀の現像に引続くレドックス反応によつて、拡散性イエロー色素を放出する色素放出化合物およびそれを含むカラー感光材料に関するものである。

すでに各種の拡散性色素放出化合物(色素放出剤)を用いるカラー感光材料が知られている。たとえば米国特許 \times 、928,312号、同 \times 、076,529号、同 \times 、152,153号、同 \times 、351,673号、同 \times 、135,929号、同 \times 、238,120号などにはp-スルホンアミドナフトール色素放出剤；米国特許 \times 、033,312号などに記載のp-スルホンアミドナフトール色素放出剤；米国特許 \times 、035,428号、特開昭56-16130号、同56-16131号、同56-12642号などに記載のp-スル

いる。

イエロー色素を放出する色素放出レドックス化合物の例としては、米国特許 \times 、013,633号、同 \times 、156,609、Research Disclosure 16#75(1977)などに記載がある。

さらに、米国特許 \times 、243,028号、特開昭53-149338号、同53-143335号、同53-134869号、同53-138744号、同54-71072号、同54-25737号などには、改良されたイエロー色素放出レドックス化合物が記載されている。しかしながら、これらのイエロー色素放出化合物は、発明の成された時点で最も良のものであり決して完全無欠なものではない。従つて、以前から検討されていた種々の性能(たとえば、色相、堅牢性(光または熱などに対する)など)をより一層改良する必要がある。これと共に、その他の研究により、新たに別々の評価項目を追加する必要が出て来た。すなわち、これまでに知られていた上記のごときイエロー色

素放出レドックス化合物を、低温たとえば10℃以下で処理すると、室温(たとえば20℃)処理の場合に比較して転写速度(D_{max})が低下するという問題点があることが判明した。このため、低温処理での D_{max} と室温処理の D_{max} の差が新たな評価項目として重要なことになった。

本発明の目的は第一に新規なイエロー色素放出化合物およびそれを含む写真感光材料を提供することである。

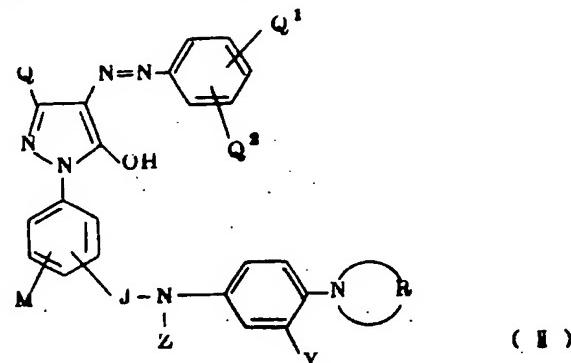
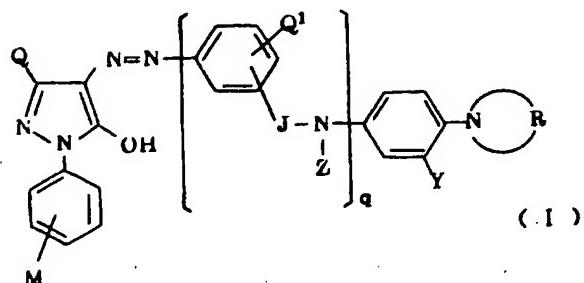
第二に拡散転写に用いた場合高い転写速度を与える色素放出レドックス化合物およびそれを含む写真感光材料を提供することである。

第三に低温処理での D_{max} と室温処理での D_{max} の差が小さい色素放出レドックス化合物およびそれを含む写真感光材料を提供することにある。

第四に、色素の放出効率のよいオースルホンアミドフェノール誘導体なる色素放出レドックス化合物およびそれを含む写真感光材料を提供することにある。

本発明者らは、下記一般式(I)または(II)

で表わされる色素放出化合物が上記の目的をよく満足することを見出した。



ただし Q^1 は、シアノ基、トリフルオロメチル基または $-C_6H_4NY^3Y^4$ で表わされるカルバモイ

ル基(ここで Y^3 は、水素原子、アルキル基または置換アルキル基を表わし、 Y^4 は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アラルキル基またはアリール基を示す。 Y^3 と Y^4 は直接または置換原子を介して連結して環を形成していくてもよい)を表わし； M は、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アルコキシ基、置換アルコキシ基、 $-SO_2NY^3Y^4$ によつて表わされるスルfonyl基(Y^3 、 Y^4 は上記と同様)、 $-COOY^4$ で表わされる基(Y^4 はアルキル基、置換アルキル基、フェニル基または置換フェニル基を表わす)またはハロゲン原子を表わし；

Q^1 は水素原子、ハロゲン原子、 $-SO_2NY^3Y^4$ で表わされる基(Y^3 、 Y^4 は上記と同様)、 $-SO_2Y^3$ で表わされる基(Y^3 はアルキル基、置換アルキル基またはアラルキル基を表わす)、 $COOY^4$ で表わされる基(Y^4 は上記と同様)、 $-CONY^3Y^4$ の基(Y^3 、 Y^4 は上記と同様)、アルキル基、置換アルキル基、アルコキシ基、置換アルコキシ基、 $-NR^1$ で表わされる基を表

わし；

Q^2 は、シアノ基、トリフルオロメチル基、 $-SO_2Y^3$ の基(Y^3 は上記と同様)、 $-SO_2NY^3Y^4$ (Y^3 、 Y^4 は上記と同様)、で表わされる基、 $-COOY^4$ で表わされる基(Y^4 は上記と同様)、 $-CONY^3Y^4$ で表わされる基(Y^3 、 Y^4 は上記と同様)、ハロゲン原子を表わし；

q は0又は1を表わし； J はスルホニル又はカルボニルから選択された2個の基を表わし； Z は水素原子、アルキル基又は置換アルキル基を表わし；

R 及び R^1 は各々または6員のヘテロ環を完成するに必要な原子群を表わし；

Y はレドックス反応の結果として自己開裂して拡散性色素を放出する機能を有するレドックスセンターを表わす。

Q のうち、式 $-CO-NY^3Y^4$ で表わされるカルバモイル基の場合、 Y^3 としては水素原子や炭素数1～8(より好ましくは炭素数1～4)の

アルキル基またはアルキル残基が炭素数1～8（より好ましくは炭素数1～4）の置換アルキル基が好ましい。Y⁴としては水素原子、炭素数1～8（より好ましくは炭素数1～4）のアルキル基、アルキル残基が炭素数1～8（より好ましくは炭素数1～4）の置換アルキル基、ベンジル基、フェニル基、炭素数6～9の置換フェニル基が好ましい。又、Y³とY⁴とが、直接または酸素を介して結合して、5～6員環を形成していてもよい。この内で①Y³、Y⁴が共に水素原子であるか。または②Y³、Y⁴の少なくとも一方が水素原子であり、他方が炭素数1～4のアルキル基である場合または③Y³、Y⁴が炭素数1～4のアルキル基である場合が、安価で入手し易い点や転写性に富む点から特に好ましい。Qとしてはとくに、シアノ基が転写色素化合物の酸性等の点で好ましい。

Mで表わされるアルキル基および置換アルキル基は、アルキル部分の炭素数が1～8（より好ましくは炭素数1～4）のものが好ましい。置換ア

または④Y³、Y⁴の少なくとも一方が水素原子であり、他方が炭素数1～4のアルキル基である場合が、安価で入手し易い点や転写性に富む点から特に好ましい。-COOY⁶のY⁶の好ましい例は、炭素数1～8（より好ましくは炭素数1～4）のアルキル基、アルキル残基が炭素数1～8（より好ましくは炭素数1～4）の置換アルキル基、フェニル基、炭素数6～9の置換フェニル基があげられる。

上記のY³～Y⁶における置換アルキルの置換基の例としては、シアノ基、アルコキシ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホ基、テトラヒドロフルフリル基などを挙げることができる。

Y⁴とY⁵およびY⁶における置換フェニル基の置換基としては例えばヒドロキシ基、ハログン原子、カルボキシ基、スルホ基、スルファモイル基などを挙げることができる。

Nで表わされるハログン原子としては、特に塩素原子が好ましい。JはCOまたはSO₂であるが、好ましくはSO₂である。

ルキルの置換基の例は、後述のY³～Y⁶の場合にあげたものがあげられる。

Mで表わされるアルコキシ基および置換アルコキシ基は、含まれるアルキル部分の炭素数が1～8（より好ましくは1～4）のものが好ましい。置換アルコキシ基の置換基の例は、後述のY³～Y⁶の場合にあげたものがあげられる。

Mのうち、式-SO₂NY³Y⁴で表わされるスルファモイル基の場合、Y³としては水素原子や炭素数1～8（より好ましくは炭素数1～4）のアルキル基またはアルキル残基が炭素数1～8（より好ましくは炭素数1～4）の置換アルキル基が好ましい。Y⁴としては水素、炭素数1～8（より好ましくは炭素数1～4）のアルキル基、アルキル残基が炭素数1～8（より好ましくは炭素数1～4）の置換アルキル基、ベンジル基、フェニル基、炭素数6～9の置換フェニル基が好ましい。又、Y³とY⁴とが、直接または酸素を介して結合して、5～6員環を形成していてもよい。この内で①Y³、Y⁴が共に水素原子であるか、

Qで表わされるアルキル基は、直鎖でも分枝していてもよく、好ましくは炭素数1～8のものであり、特に好ましくは、炭素数1～4のアルキル基（例えばメチル基、エチル基、ローブロピル基、イソブロピル基、ローブチル基など）である。

Qで表わされる置換アルキル基は、アルキル残基が炭素数1～8の置換アルキル基が好ましく、特に好ましくはアルキル残基が炭素数1～4の置換アルキル基である。置換アルキル基の置換基の例としては、シアノ基、アルコキシ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホ基などを挙げることができる。

Q¹およびQ²のうち、式-SO₂NY³Y⁴で表わされるスルファモイル基の場合、Y³としては水素原子や炭素数1～8（より好ましくは炭素数1～4）のアルキル基またはアルキル残基が炭素数1～8（より好ましくは炭素数1～4）の置換アルキル基が好ましい。Y⁴としては水素、炭素数1～8（より好ましくは炭素数1～4）のアルキル基、アルキル残基が炭素数1～8（より

好ましくは炭素数1～4の置換アルキル基、ベンジル基、フェニル基、炭素数6～9の置換フェニル基が好ましい。又、Y³とY⁴とが、直接または酸素を介して結合して、5～6員環を形成していてもよい。特に好ましい態様においては①Y³、Y⁴が共に水素原子であるか、②Y³、Y⁴の少なくとも一方が水素原子であり、他方が炭素数1～4のアルキル基である場合または③Y³、Y⁴が炭素1～4のアルキル基である場合が安価で入手し易い点や転写性に富む点から特に好ましい。 $-CONY^3 Y^4$ の基についても同様である。Q¹およびQ²のうち-SO₂Y⁵基の場合には、Y⁵としてはアルキル部分が炭素数1～3のアルキル基または置換アルキル基、ベンジル基が好ましい。特に炭素数1～4のアルキル基およびベンジル基が、安価で入手しやすい点と転写性に富む点から好ましい。 $-COOY^6$ のY⁶の好ましい例は、炭素数1～8（より好ましくは炭素数1～4）のアルキル基、アルキル残基が炭素数1～8（より好ましくは炭素数1～4）の置換アルキル基、フ

エニル基、炭素数6～9の置換フェニル基があげられる。

上記のY³～Y⁶における置換アルキルの置換基の例としては、シアノ基、アルコキシ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホ基、テトラヒドロフルフリル基などを挙げることができる（ただし置換基としてはフェニル基は含まない）。

さらにY⁴、Y⁵およびY⁶における置換フェニル基の置換基としては例えばヒドロキシ基、ハロゲン原子、カルボキシ基、スルホ基、スルファモイル基、アルキル基、アルコキシ基などを挙げることができる。

これらの化合物は感光材料の現像時に使用されるアルカリによつてそのままの形で拡散または流出してしまうことを避けるために、実質的に拡散もしくは流出しなくなるようなバラスト基を必要とする。バラスト基に要求される基のサイズ、もしくは炭素数は使用する条件、たとえば処理時間やアルカリ濃度や、色素部に有する水溶性基の数と種類により異なり。バラスト基の炭素数が必要以上

に大きくなると、溶解度や、吸光係数の点で不利となつてゆくが、原理的に炭素数の上限といつものはない。一般にバラスト基の炭素数の合計が8～10、好ましくは8～9が望ましい範囲である。

上記一般式〔I〕においては、-N(R)なる基の存在が大きな特色の一つであり、本発明によつて得られる転写色素の耐光性などの向上および後に述べる合成上の有利性が達成できるだけでなく、この-N(R)なる基の導入によつて低極度のDmax向上が達成される。

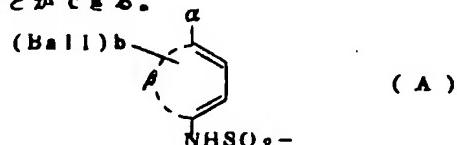
ちなみに、本発明による-N(R)なる基による効果は、先に挙げた先行技術（例えば米国特許3,939,760号、同3,942,987号特開昭53-143323）にも全く記載がなくまた教示もされていない。

R及びR¹で表わされる、多くとも1個の碳素原子を含みうる炭素原子鎖としては、例えば炭素数4～6のアルキレン基（たとえば、-(CH₂)₄、-(CH₂)₅、-CH₂CH₂CH₂CH₂CH(CH₃)₂、

-CH₂CH₂CH(CH₃)CH₂CH₂-のことく、炭素原子とともにまたは4員環を完成することができるもの）や-CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-、-CH₂CH(CH₃)-O-CH(CH₃)CH₂-などのように碳素原子を含む炭素原子鎖があげられる。

R及びR¹各々によつて完成されるヘテロ環にはアルキル基（例えばメチルなど）などの置換基がついていてよい。

式〔I〕および〔II〕の化合物としては現像処理の結果、酸化されて自己縮縛して拡散性色素を与えるような非拡散性画像形成物質（色素放出レオツクス化合物）が挙げられる。この型の化合物に有効なYはN-置換スルファモイル基である。例えば、Yとして次の式〔A〕で表わされる基を挙げることができる。

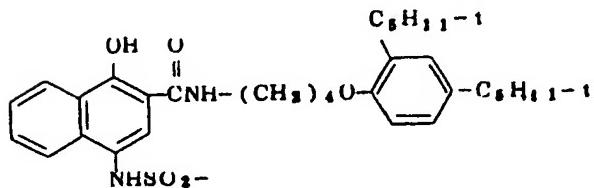


式中、 α はベンゼン環を形成するに必要な非金属原子群を表わし、該ベンゼン環に炭素環もしくはヘテロ環が結合して例えばナフタレン環、キノリン環、5,6,7,8-テトラヒドロナフタレン環、クロマニン環等を形成してもよい。更に上記ベンゼン環又は該ベンゼン環に炭素環もしくはヘテロ環が結合して形成された環には、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アミド基、シアノ基、アルキルメルカプト基、ケト基、カルボアルコキシ基、ヘテロ環基等が置換していくてもよい。

α は $-UG^1$ 又は $-NHG^2$ で示される基を表わす。ここに $-UG^1$ はヒドロキシル基、加水分解されてヒドロキシル基を生ずる基を表わし、好ましくは $-COG^3$ 又は $-C(O)-U-G^3$ で示される基である。ここに G^3 はアルキル基特にメチル基、エチル基、プロピル基の如き炭素原子数/~18のアルキル基、タロルメチル基、トリフルオロメチル基等の炭素原子数/~18のハロゲン

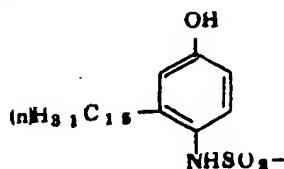
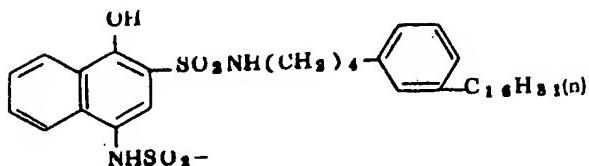
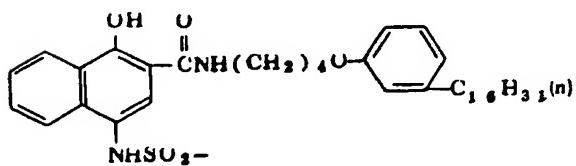
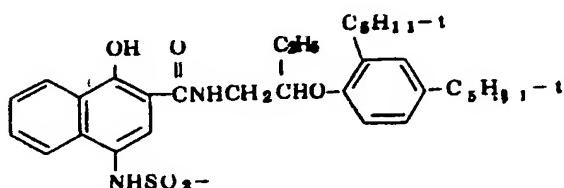
式(A)で示される化合物を不動性かつ非拡散性にするアルキル基に該当するものが導入されていることがあるが、その場合を除いて、即ち α が $-UG^1$ で示される基である時及び α が $-NHG^2$ で示されかつ U が水素原子、炭素原子数/~18のアルキル基、又は加水分解可能な基であるときには b は1又は2、好ましくは1である。 $B=11$ バラスト基を表わす。バラスト基については、後に詳しく説明する。この種のYの具体例は、米国特許3,928,312号、同4,076,529号、同4,152,153号、同B351,673号、同4,135,929号、同4,258,120号、特開昭48-33826および特開昭53-50736、特開昭55-96339号に述べられている。

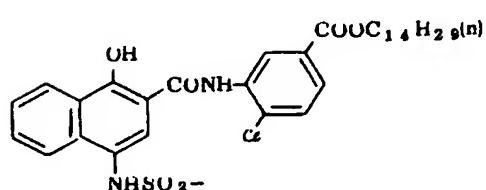
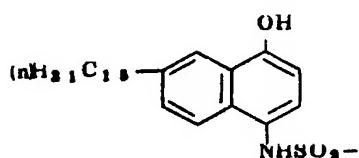
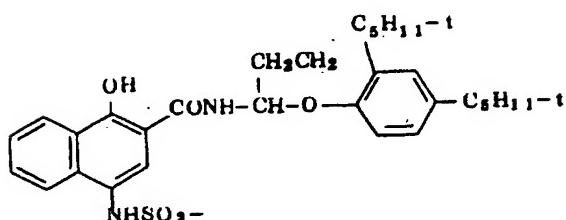
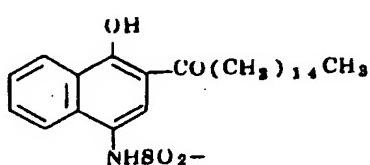
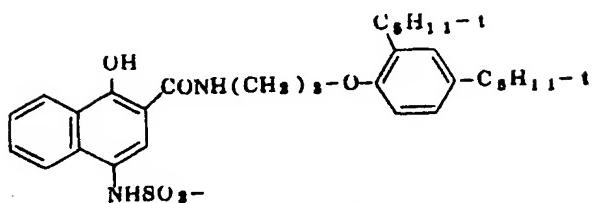
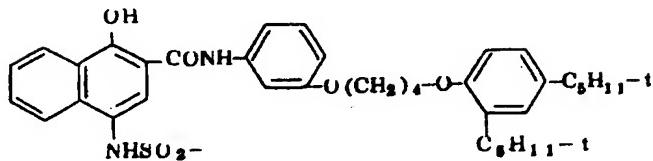
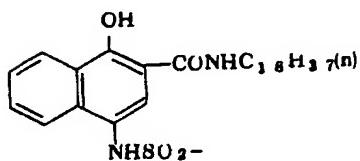
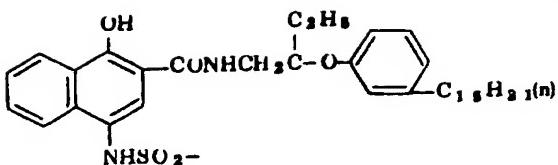
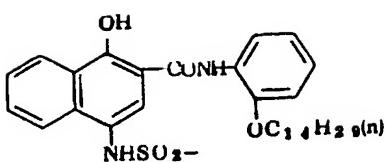
たとえば、次に例示するものが代表例である。



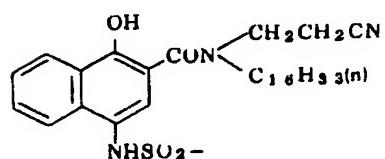
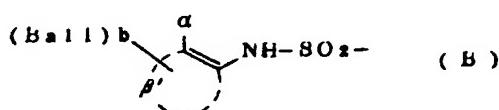
置換アルキル基、フェニル基、置換フェニル基を表わす。又、 G^3 は水素原子、炭素原子数/~18のアルキル基又は加水分解可能な基を表わす。ここに上記 G^3 の加水分解可能な基として好ましいものは、 $-CO^4$ 、 $-SO_2G^5$ 又は $-SOG^5$ で示される基である。ここに G^4 は、メチル基の如き炭素原子数/~18のアルキル基；モノ、ジ若しくはトリクロロメチル基やトリフルオロメチル基の如きハロゲン置換アルキル基；アセチル基の如きアルキルカルボニル基；アルキルオキシ基；ニトロフェニル基やシアノフェニル基の如き置換フェニル基；低級アルキル基若しくはハロゲン原子で置換された未置換のフェニルオキシ基；カルボキシル基；アルキルオキシカルボニル基；アリールオキシカルボニル基；アルキルスルホニルエトキシ基又はアリールスルホニルエトキシ基を表わす。又、 G^5 は置換又は未置換のアルキル基又はアリール基を表わす。

更に b は0、1又は2の整数である。但し上記 α には上述の如き $-NHG^2$ の G^2 として上述した一

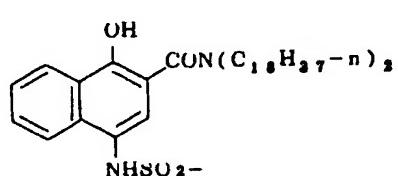
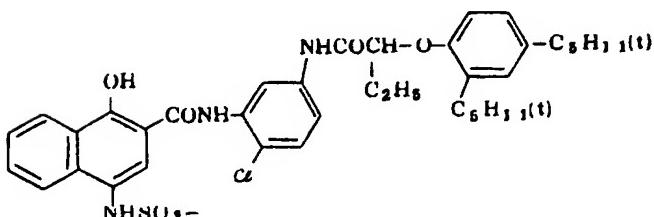




この型の化合物に通するYの別の例として、次の式(B)で表わされる基が挙げられる。

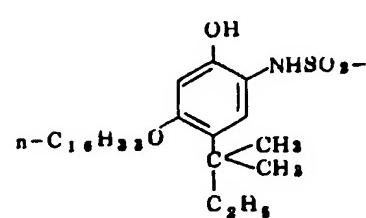
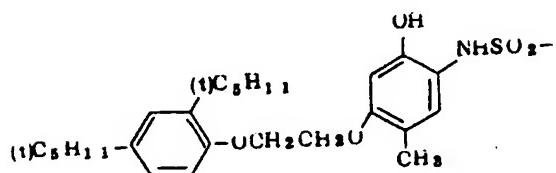
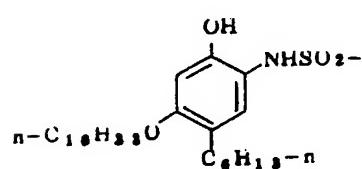
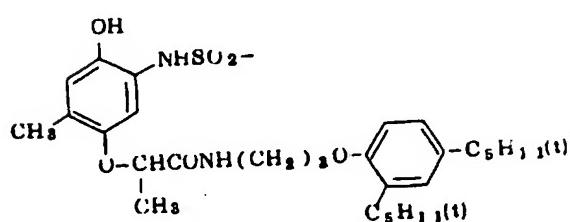
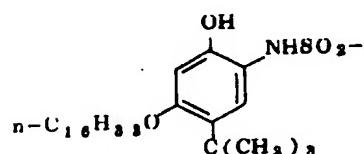
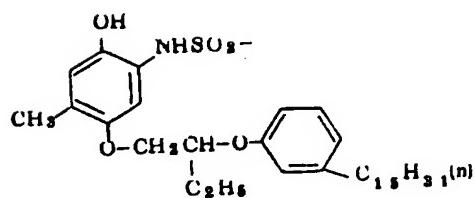
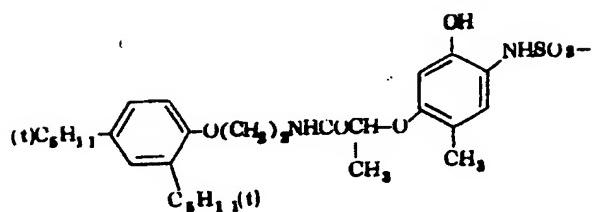
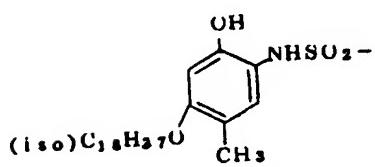
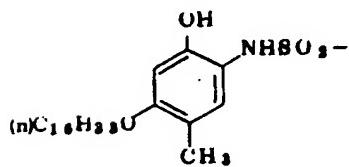
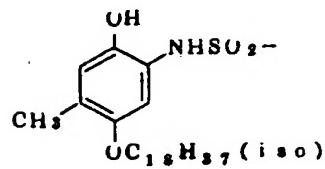
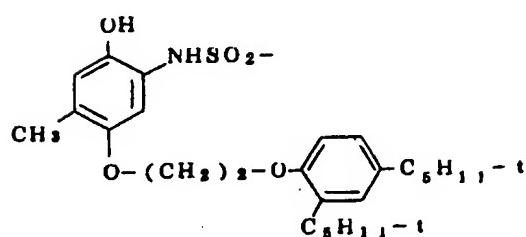
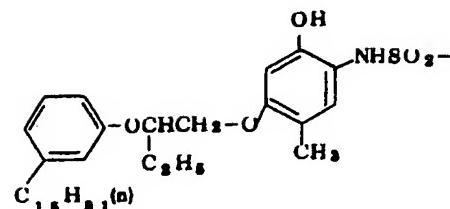
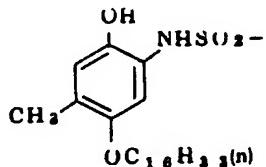


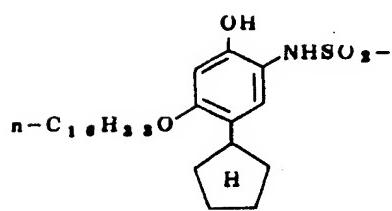
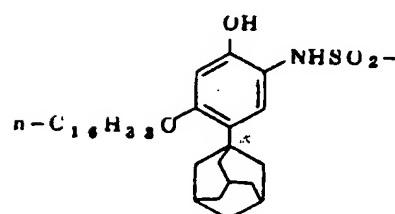
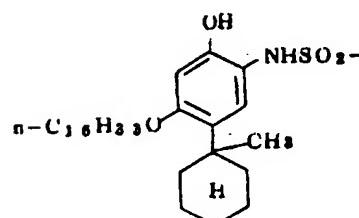
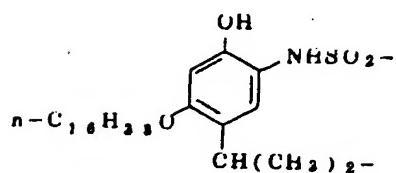
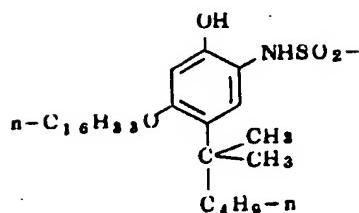
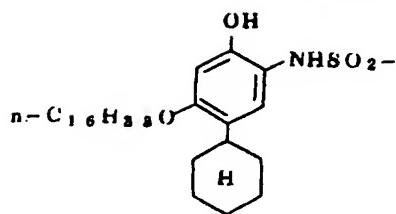
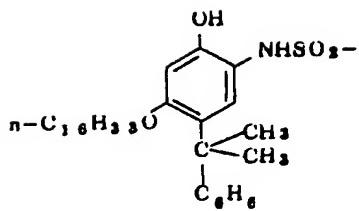
式中、Ball, a, bは式(A)の場合と同様であり、 β' は炭素環たとえばベンゼン環を形成するのに必要な原子団を表わし、該ベンゼン環に、更に炭素環もしくは複素環が結合してナフタレン環、キノリン環、5,6,7,8-テトラヒドロナフタレン環、クロマン環等を形成してもよい。更に上記各種の環にハログン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アミド基、シアノ基、アルキルメルカプト基、ケト基、カルボアルコキシ基、ヘテロ環基等が置換してもよい。この種のYの具体例は、米国特許#3,033,428号、特開昭51-13624号、同56-16130号、同56-



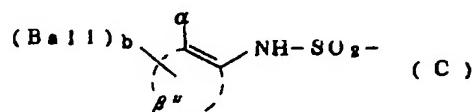
16131号、同56-12642号、米国特許
403312号および特願昭55-74107号、
同55-96339号に記載されている。

たとえば、次に例示するものが、代表的である。





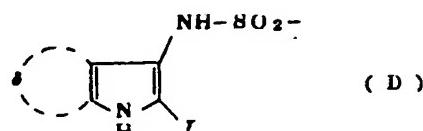
さらにこの型の化合物に適するYの別の例として、次の式(C)で表わされる基が挙げられる。



式中、 α 、Ball、 b は式(A)の場合と同じである。 β'' はヘテロ環たとえばピラゾール環、ピリジン環などを形成するに必要な原子団を表わし、該ヘテロ環に更に炭素環もしくは、ヘテロ環が結合していてもよく、さらに上記の各種の環に式(B)に於いて述べた環への置換基と同じ種類の置換基などが置換していてもよい。この種のYの具体例は特開昭58-104343に記載され

ている。

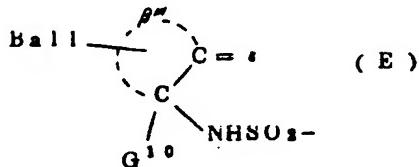
さらにこの型の化合物に有効なYとして式(D)で表わされるものがある。



式中、 α は好ましくは水素原子又はそれぞれ置換基を有するもしくは無置換のアルキル基、アリール基もしくはヘテロ環基、または $-CO-G'$ を表わし； G' は $-OG^7$ 、 $-S-G^7$ または $-N(G_0G^7)$ を表わし、(G^7 は水素、アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を表わし、しかしてこのアルキル基、シクロアルキル基およびアリール基は置換基をもついててもよく、 G^8 は前記 G^7 基と同じ基を表わし、あるいは G^8 は、脂肪族または芳香族カルボン酸またはスルホン酸から導かれたアシル基を表わし、 G^9 は水素もしくは非置換または置換アルキル基を表わす)； β は、結合ベンゼン環を完成させるために必要な残基を表わ

し、しかしてこの結合ベンゼン環は／またはそれ以上の置換基をもついててもよく；かつておよび／またはより完成された前記結合ベンゼン環上の置換基は、パラスト基であるかまたはパラスト基を含むものである。この種のYの具体例は、米国特許4,273,855、特開昭51-11044、943および同53-466、730に記載されている。

さらにこの型の化合物に関するYとして式(D)で表わされる基があげられる。



式中、Ballは式(A)の場合と同様であり、Gは酸素原子または=NG¹⁰基(G¹⁰は水酸基または置換基を有してもよいアミノ基を表わす)であり、とくにGが=NG¹⁰の場合にはG¹⁰はH₃N-G¹⁰なるカルボニル試薬をケトン基と脱水反応せしめた結果形成される=C=N-G¹⁰基におけるG¹⁰が

なものとして挙げることができる。

また、さらにこの5員乃至7員の非芳香族炭化水素環の適当な位置で他の環と融合して結合環を形成してもよい。ここに他の環は芳香族性を示すと否とに拘らず、又炭化水素環であると複素環であるとに拘らず種々の環であつてよいが、結合環を形成するときは、例えばインダノン、ベンゾシクロヘキセン、ベンゾシクロヘプテノン等の如く、ベンゼンと上記5員乃至7員の非芳香族炭化水素環が融合してなる結合環の場合が本発明においてより好ましい。

上記5員乃至7員の非芳香族炭化水素環又は上記結合環はアルキル基、アリール基、アルキルオキシ基、アリールオキシ基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ハロゲン原子、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、アミド基、アルキルアミド基、アリールアミド基、シアノ基、アルキルメルカバト基、アルキルオキシカルボニル基等の置換基を1以上有

代換的であり、その際のH₃N-G¹⁰なる化合物としてはたとえばヒドロキシルアミン、ヒドラジン類、セミカルバジド類、チオセミカルバジド類等があり、具体的にはヒドラジン類としてはヒドラジン、フェニルヒドラジンあるいはそのフェニル基にアルキル基、アルコキシ基、カルボアルコキシ基、ハロゲン原子等の置換基を有する置換フェニルヒドラジンさらにはイソニコテン酸ヒドラジン等をあげることができる。またセミカルバジド類としてはフェニルセミカルバジドまたはアルキル類、アルコキシ基、カルボアルコキシ基、ハロゲン原子等の置換フェニルセミカルバジド等をあげることができ、チオセミカルバジド類についてもセミカルバジドと同様の種々の誘導体をあげることができる。

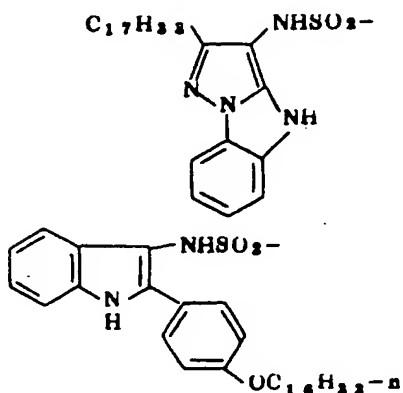
また式中のM¹⁰は5員環、6員環あるいは7員環の飽和又は不飽和の非芳香族炭化水素環であり、具体的にはたとえばシクロペントノン、シクロヘキサン、シクロヘキセノン、シクロペントノン、シクロヘプタノン、シクロヘプテノン等を代表的

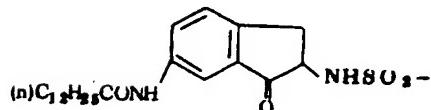
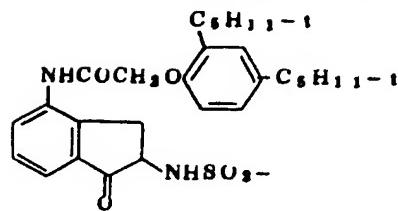
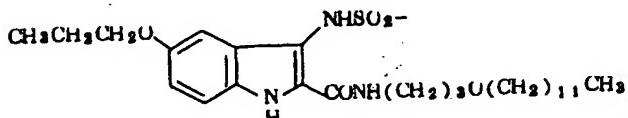
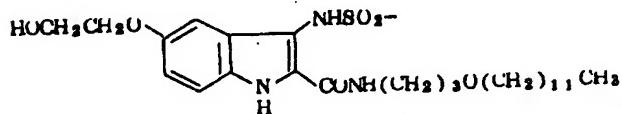
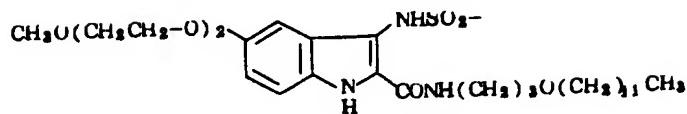
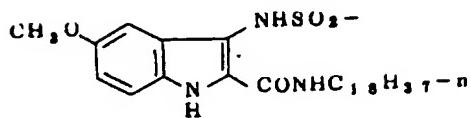
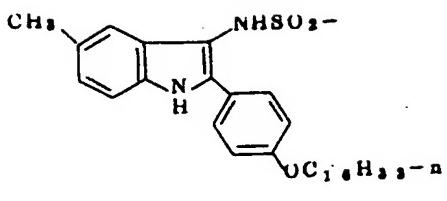
としてもよい。

G¹⁰は水素原子、弗素、塩素、臭素等のハロゲン原子を表わす。この種のYの具体例としては特開昭53-38114に記載がある。

その他に本発明の化合物のYとしては、例えば特公昭48-32139、同48-39165、特開昭59-64436、米国特許3,443,943などに記載されているものがあげられる。

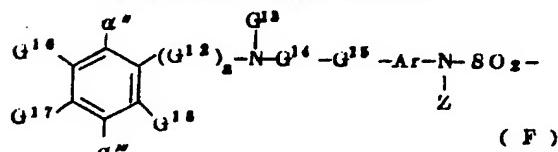
一般式(C)、(D)、(E)で表わされるYの具体例としては、次に列挙するものが代表的である。





式(I)または(VI)で表わされる別の型の化合物として、アルカリ性条件下では自己閉塞性として拡散性色素を放出するが、現像系酸化体と反応すると、色素放出を実質的に起こさなくなるような非拡散性画像形成化合物があげられる。

この型の化合物に有効なYとしては、例えば式(F)にあげたものがあげられる。



式中、 α'' はヒドロキシル基、好ましくは第2級アミノ基、ヒドロキシアミノ基、スルホンアミド基等の酸化可能な求核性基あるいはそのブリカーサーであり、好ましくはヒドロキシル基である。

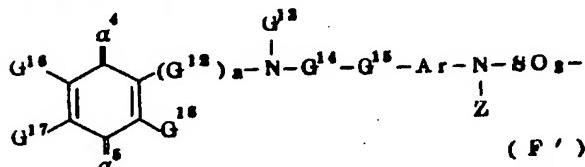
α'' は、ジアルキルアミノ基もしくは α'' に定位した基の任意のものであり、好ましくはヒドロキシル基である。 G^{16} は $-CO-$ 、 $-C_8-$ 等の求電子性基であり好ましくは $-CO-$ である。 G^{17} は酸素原子、硫黄原子、セレン原子、窒素原子等であり、窒素原子である場合は水素原子、炭素原子 $/ \sim 10$ 個を含むアルキル基もしくは置換アルキル基、炭素原子 $6 \sim 20$ 個を含む芳香族化合物残基で置換されていてよい。好ましい G^{18} は炭素原子である。 G^{13} は炭素原子 $/ \sim 3$ 個を有するアルキレン基であり、 α は β または γ を表わし好ましくは β である。 G^{14} は炭素原子 $/ \sim 40$ 個を含む置換もしくは未置換のアルキル基、又は炭素原子 $6 \sim 40$ 個を含む置換もしくは未置換のアリール基であり、好ましくはアルキル基である。

G^{16} 、 G^{17} 及び G^{18} は各々水素原子、ハロゲン原子、カルボニル基、スルフアミル基、スルホンアミド基、炭素原子 $/ \sim 40$ 個を含むアルキルオキシ基もしくは G^{13} と同様のものであり、 G^{16} 、 G^{17} は共に α 乃至 β の環を形成してもよい。又 G^{17}

G^{18} は $(G^{13})_n-N-G^{14}-G^{15}-$ であつてもよい。ただし G^{13} 、 G^{16} 、 G^{17} 及び G^{18} のうち少くとも一つはパラスト基を表わす。 A_r は、アリール基を表わし、Zは式(I)と同じである。 A_r は好ましくは、 p -imidazol-1-yl-あるいは1-フェニレン基であり炭素数 $/ \sim 4$ のアルキル基、炭素数 $/ \sim 4$ のアルコキシ基、炭素数 $/ \sim 6$ のアルコキシアルコキシ基、ハロゲン原子（特にクロロ原子）が置換していてよい。この種のYの具体例は、特開昭51-36186K記載がある。

例えば次に列举するものが代表例である。

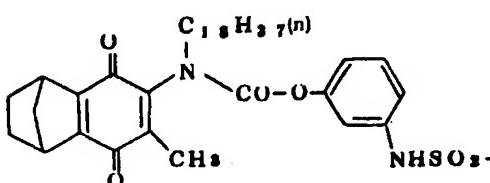
式(F)で示される基の酸化体-すなわち(F')も、本発明のYとして用いることができる。これは、還元されると、(F')もどり、吸収性色素を放出する機能をもつ。



(ただし α^4 は還元されると α'' を生じる基、 α^5 は還元されると α''' を生ずる基であり、他の符号は式(F)と同様である。)

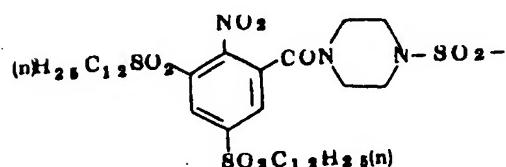
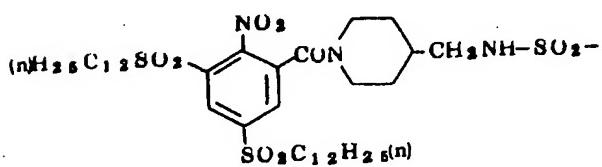
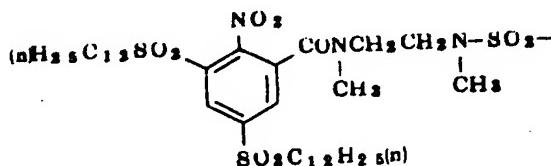
この種のYの具体例は、特開昭53-110827、米国特許4,278,750に記載がある。

例えば：

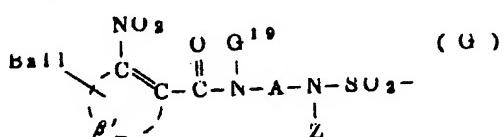


(炭素数1～6)あるいはArである。Zは式(I)と同様。この種のYの具体例については、特開昭53-355333、同53-110828、同53-110827、米国特許4,278,750に記載がある。

たとえば：

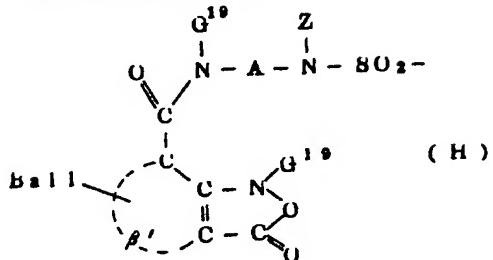


この型の化合物に通ずるYとして、さらに式(G)で表わされる基があげられる。



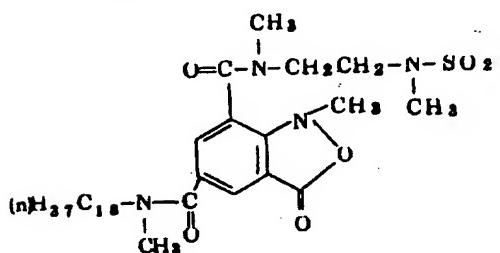
式中、Ball、 β' は式(B)のそれらと同じであり。 G^{19} はアルキル基(置換アルキル基も含む)である。Aは2箇の基たとえばアルキレン基

この型の化合物に通ずるYとして、さらに式(H)で表わされる基がある。



式中、 $B_{\alpha\beta}$, β' は式 (B) のそれらと同じであり、 G^{10} は式 (G) のそれと同じである。 Λ は式 (G) と同様、 μ は式 (I) と同様。この種の Y の具体例については、特開昭 49-1111, 6,277 および特開昭 52-4,819 に記載がある。

たとえば、



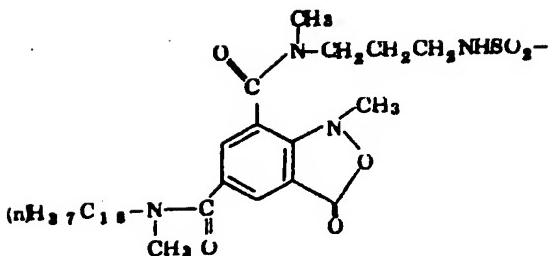
型カプラー残基あるいは開鎖ケトメチレンカプラー
- 残基等を表わす。B = 11はペラスト基を表わ
す。

LinkはCoup部分の活性点に結合しており、上記式 (J) で表わされる基をYとして有する式 (I) で表わされる色素画像形成化合物が発色蛍光剤の酸化物とカップリング反応を行なう際に、Coup部分との間の結合が開裂しうる基を表わし、例えばアゾ基、アゾキシ基、-O-、-Hg-、アルキリデン基、-S-、-S-S-もしくは-NHSO₂等を挙げることができる。

*t*はLinkがアルキリデン基である場合は「又
は」とLinkが上記のその他の基である場合には
「」を表わす。

上記式(J)により示される Y の中で好ましいものは Coup がフェノール型カブラー残基、ナフトール型カブラー残基もしくはインダノン型カブラー残基であり Link が -NH₂SO₃- のものである。

式(1)または(Ⅲ)で表わされる別の型の化



式(Ⅰ)または(Ⅱ)で表わされるさらに別の型の化合物としては、ハロゲン化銀によつて酸化された発色現像葉の酸化物とカツプリング反応を行う際に拡散性色素を放出する非拡散性化合物(色素放出カプラー)があげられる。これに有効なYとしては、米国特許3,227,550号にあげられている基が代表的である。例えばYとして式(3)で表わされるものがあげられる。

(B a l l = C o n c) t = L i n k - (J)

式中、Coupは発色現像剤の酸化物とカップリングしうるカブラー残基、例えばターピラゾロン型カブラー残基、フェノール型カブラー残基、ナフトール型カブラー残基、インダノン

合物として、次に列挙する特許に記載されている
薬Yを利用してることができる：特開昭54-13
0927、同53-67033号、西独出願(0
L8)3,008,588号、同3,014,6
99号。

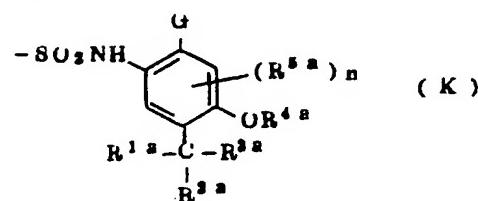
パラスト基とは、写真材料に常用される親水性コロイド中で本発明の化合物が耐塩散性物質の形で存在し得るようにするために、該化合物中に挿入される残基のことである。この目的のために用いられる残基は、炭素数8～5の軽ましくは8～32の有機残基であることが好ましい。このような有機残基は一般に、直鎖状または分枝状脂肪族基を含むものであるが、炭素環式基、複素環式基または芳香族の基を含むものであつてもよい。この残基は、分子中の「残りの部分」に直接または間接に結合しているものであつてよい。間接結合の場合には、たとえば次の介在基のいずれかを介して結合しているものであつてよい：-NH²CO-、-NR²SO₂-、-NR²-（ここでR²は水素アルキルアリール基を表わす）、-O-、-S-、

-SO₂-。このパラスト基は、前記の基の他に、さらには水溶性付与基を含有し得、その例にはスルホ基、カルボキシル基があげられる。この水溶性付与基はアニオンの形で存在していてもよい。拡散性(または耐拡散性)は該化合物の分子の寸法に左右されるものであるから、分子全体が充分大きいものであるときには、耐拡散性付与用残基として、比較的短い基を用いるだけで充分である場合もあり得る。

上記の化合物の中で特に望ましいのは色素放出レドックス化合物であり、Yとして有効な基はN-置換スルファモイル基である。N-置換スルファモイル基のN-置換基としては炭素環基あるいはヘテロ環基が望ましい。N-炭素環置換スルファモイル基の例としては、上記のうち、式(A)および(B)で表わされるものが特に好ましい。N-ヘテロ環置換スルファモイル基の例としては上記のうち、式(C)および(D)で表わされるものが特に好ましい。

本発明で達成された特徴は、(B)式で表わさ

れるYの内、Yが次の式(K)で表わされる場合に、特に顕著に出現する。



ただし、Yはヒドロキシル基または加水分解によりヒドロキシル基を与える基を表わし。

R¹²およびR³²は同じでも異つてもよく、それぞれアルキル基であるか、R¹²とR³²が連結して環を形成していてもよい。

R³²は水素原子、アルキル基または芳香族基を表わす。R⁴²はアルキル基または芳香族基を表わす。R⁵²は、水素原子、アルキル基、アルキルオキシ基、ハロゲン原子、アシルアミノ基またはアルキルチオ基を表わし；さらにR¹²とR³²、R⁵²とR⁴²、R⁴²とR³²が連結して環を形成してもよく、R¹²およびR³²およびR⁵²が連結して

ビシクロ環あるいはトリシクロ環を形成していてもよい。

Rは1または2を表わす。

Yの具体例としては、水溶基のはかに、炭素数2~40、好ましくは2~8、より好ましくは2~4のアルキル-COO-で表わされる基(例えばアセトキシル基、プロピオニルオキシ基など)、炭素数7~40、好ましくは7~15、より好ましくは7~9の芳香族カルボニルオキシ基(たとえば、ベンゾイル基、置換ベンゾイル基など)があげられる。

R¹²(およびR³²、R³²又はR⁴²)で表わされるアルキル基の炭素数は1~40、好ましくは1~8であり、直鎖でも分枝してもよく、また環状でもよく、さらにこれらに置換基(例えば、アルコキシ基、シアノ基、水酸基、ハロゲン原子、フェノキシ基、置換フェノキシ基、アシルアミノ基など)が置換していてもよい。R¹²(およびR³²、R³²又はR⁴²)のアルキル基の好ましい例としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ベンチ

ル、ヘキシル、ヘプチル、ウンデシル、ペンタデシル、ヘptaデシルなどの直鎖アルキル基；イソプロピル、イソブチル、1-ブチル、1-アミル、ネオペンチルなどの分枝アルキル基；があげられる。R¹²(およびR³²、R³²又はR⁴²)で表わされる芳香族基の例としては、フェニル基、置換フェニル基、ナフチル基、置換ナフチル基があげられる。これらの置換フェニル基またはナフチル基の置換基の例としては、アルコキシ基、シアノ基、水酸基、ニトロ基、アルキル基などがあげられる。R¹²とR³²が結合して環を形成している場合は、5~6の員環、好ましくは5~12員環(このうち特に好ましくは飽和環)を形成していることが望ましい。

R⁵²で表わされるアルキル基、アルキルオキシ基およびアルキルチオ基のアルキル部分については、該アルキル部分の炭素数は1~40、好ましくは1~8であり、直鎖でも分枝してもよく、また環状でもよく、さらにこれらに置換基(例えば、アルコキシ基、シアノ基、水酸基、ハロゲン

原子、フェノキシ基、置換フェノキシ基、アルキルアミノ基など)が置換していてよい。R^{5a}のアルキル基の好ましい例としてはR^{1a}の説明の際に具体的に記載したものが挙げられる。

R^{5a}で表わされるアリールテオ基は、好ましくはフェニルテオまたは置換フェニルテオ基、または複素環テオ基である。

R^{5a}で表わされるアルキルアミノ基の例は、アルキル-C(=O)NH-基、(置換または無置換)フェニル-C(=O)NH-基が代表的なものである。

R^{5a}の置換フェニルテオ基やR^{5a}の置換フェニル-C(=O)NH-基中の置換基の例としては、R^{1a}やR^{2a}の置換アリール基の置換基の例として記載したものをおあげることができる。R^{5a}の複素環テオ基の例としては、現像抑制剤放出基として通常知られたものを挙げることができる。R^{1a}のハロゲンとしては、弗素、塩素、臭素を挙げができる。

R^{4a}とR^{5a}; R^{1a}とR^{4a}; 又はR^{1a}とR^{5a}が複合環を形成してもよく、環は5~6員が好ましい。

またR^{1a}とR^{5a}による環は複素環(ヘテロ原子としてはOやNなど)であつてもよい(なか芳香族炭化水素環を形成するのは、表記部分にカラーステインを生じるので好ましくない。)。

更に好ましくは一般式(Ⅲ)および(Ⅳ)において

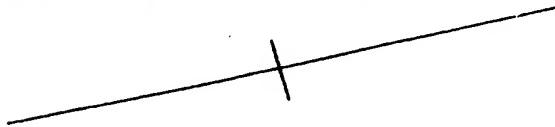
$$\begin{array}{c} | \\ R^{1a} - C - R^{2a} \end{array}$$

 がイソプロピル基、1-

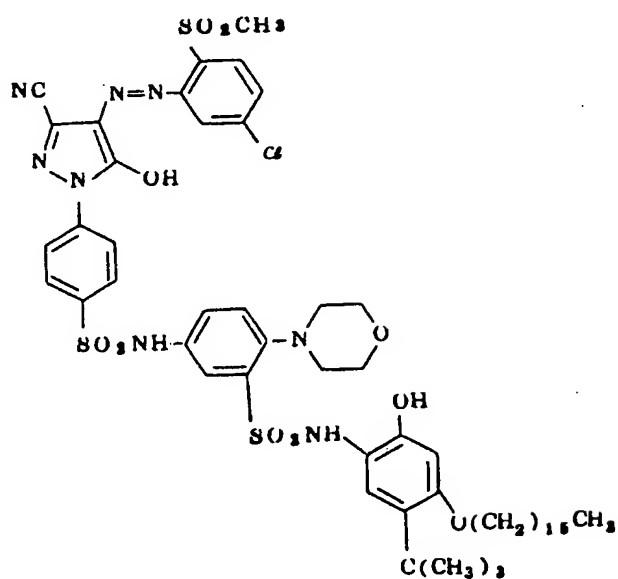
R^{2a}
 プチル基、1-アミル基、シクロヘキシル基、1-エチル-1-メチルベンチル基、1-オクチル基、または-C(CH₃)₂-基であり、

R^{4a}が無置換アルキル基またはアリールオキシアルキル基(これらの基の全炭素数が1~24のものがなかでも好ましい)を表わし、R^{5a}が水素またはアルキル基、またはアルコキシ基(これらの基の全炭素数が1~24のもののかなかでも好ましい)を表わす場合である。

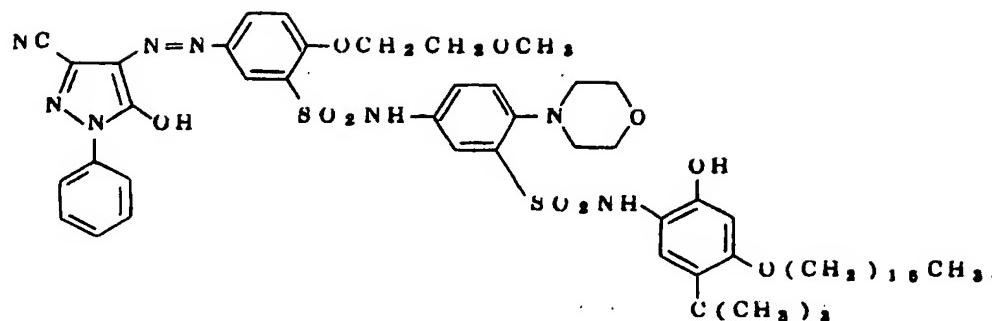
本発明色素放出化合物の具体例を次に例示する。



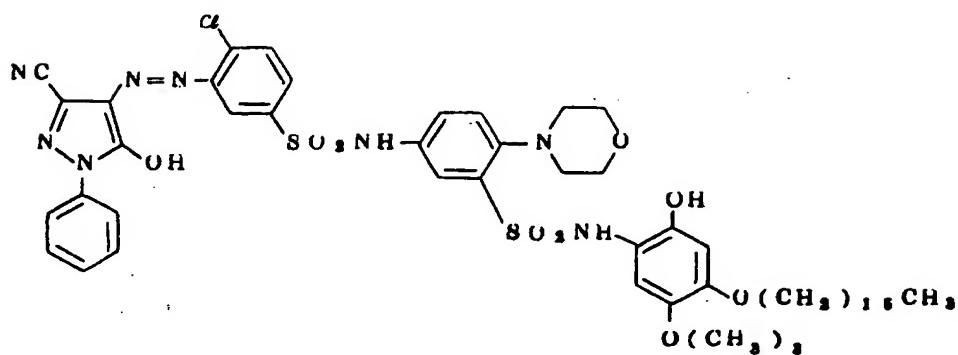
化合物1



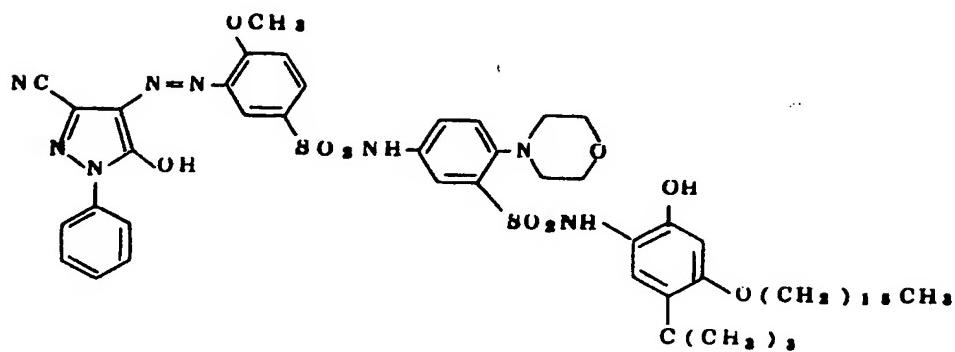
化合物 2



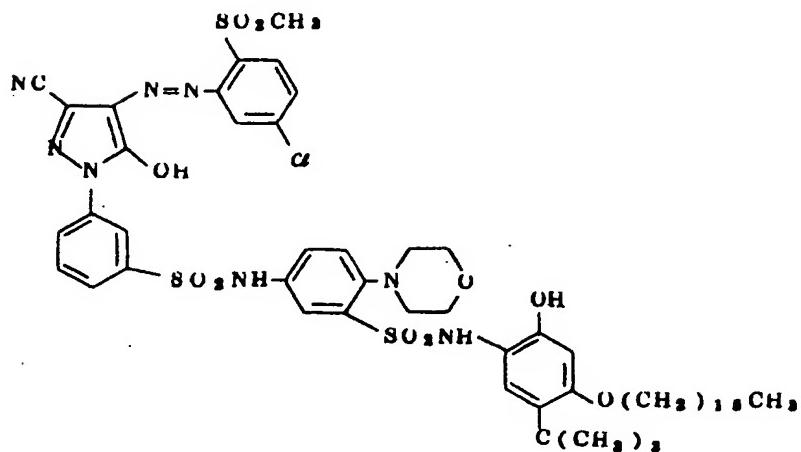
化合物 3



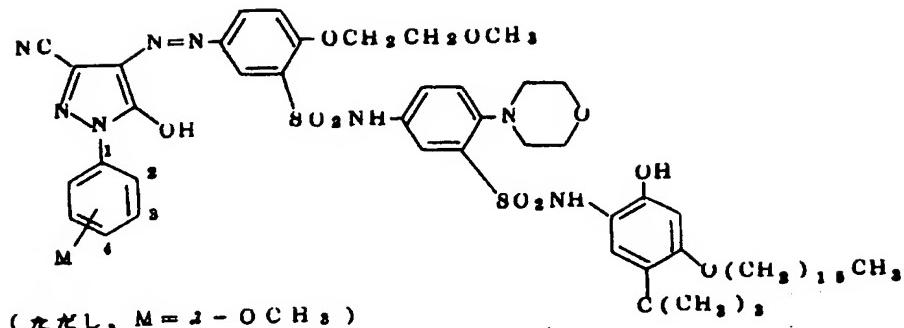
化合物 4



化合物 5



化合物 6



化合物 7

化合物の式において

$$M = 2 - cl$$

化合物 5

$$M = 2 - CH_3$$

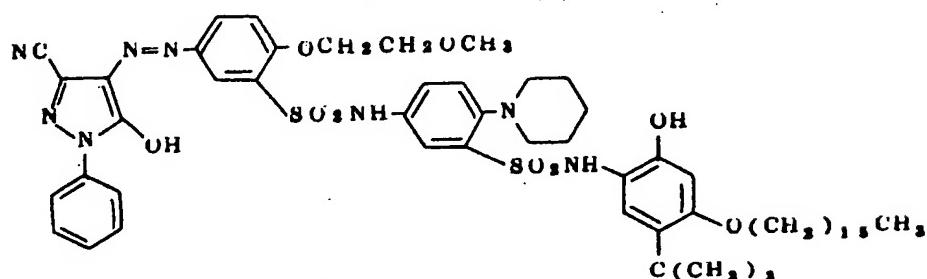
化合物 9

$$M = \beta - CH_2$$

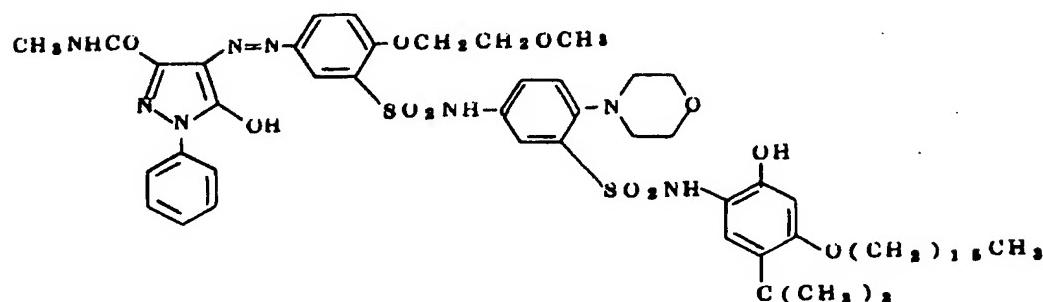
化會四 / 〇

$$\mathbf{M} = \mathbf{\Phi} - \mathbf{C} \mathbf{H} \mathbf{z}$$

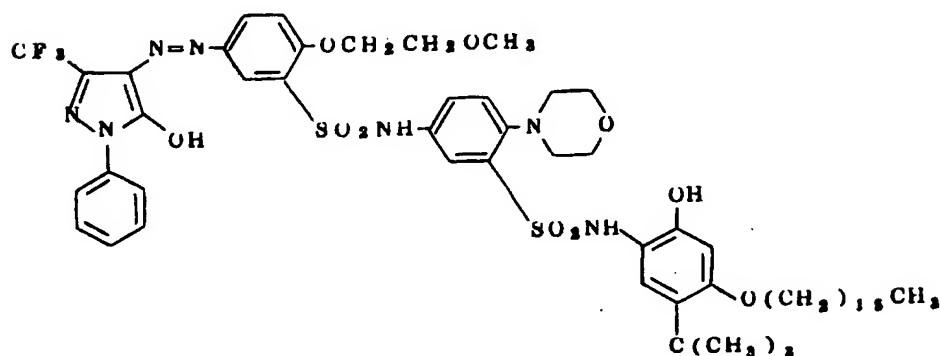
化合物 11



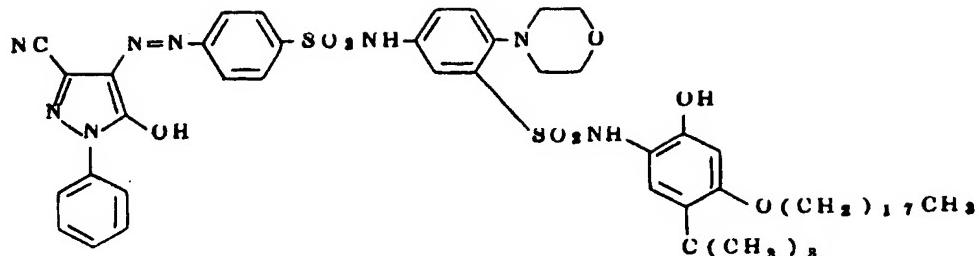
化合物 / 2



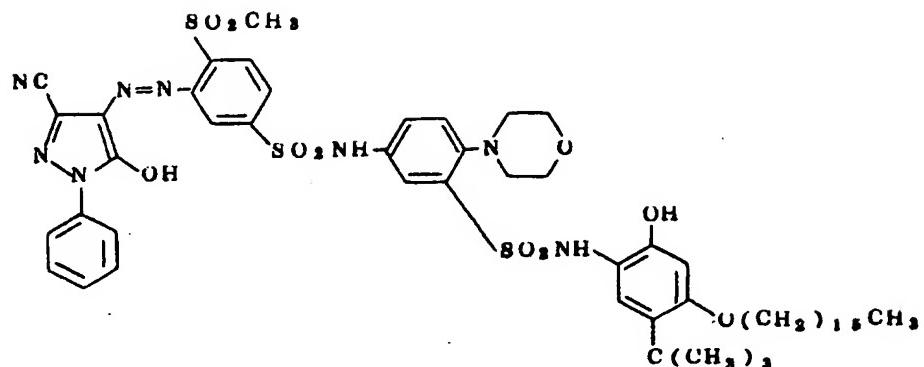
化合物 / 3



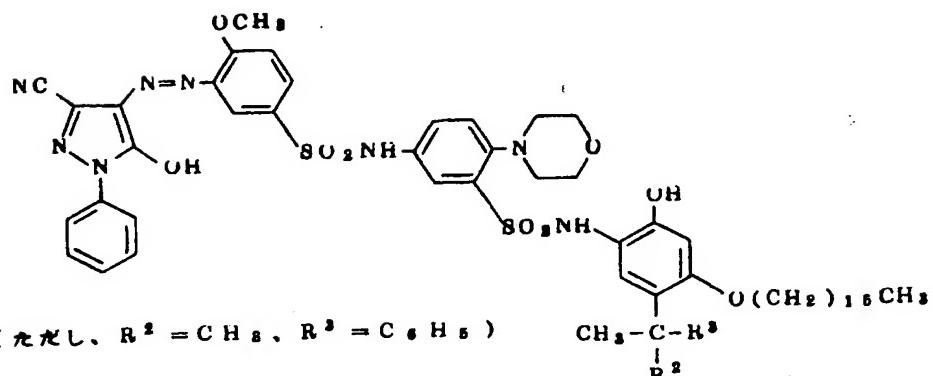
化合物 / 4



化合物 / 5



化合物 / 6



化合物 / 7

化合物 / 6 の式において

 $R^2 = CH_3$ 、 $R^3 = C_6H_5$

化合物 / 8

 $R^2 = CH_3$ 、 $R^3 = CH_3 - C(CH_3)_2$

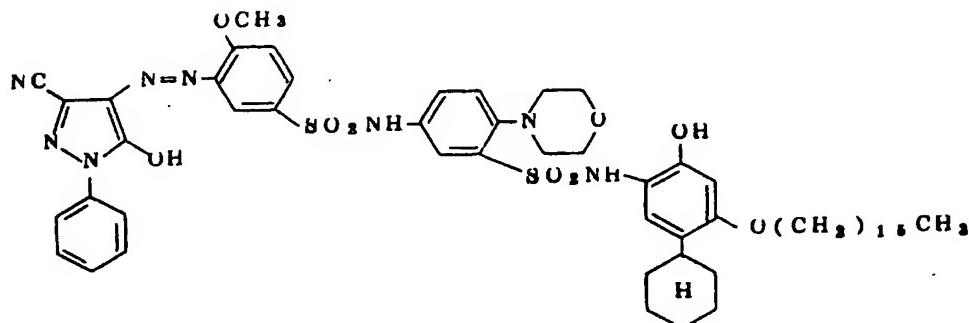
化合物 / 9

 $R^2 = C_6H_5$ 、 $R^3 = C_4H_9 - n$

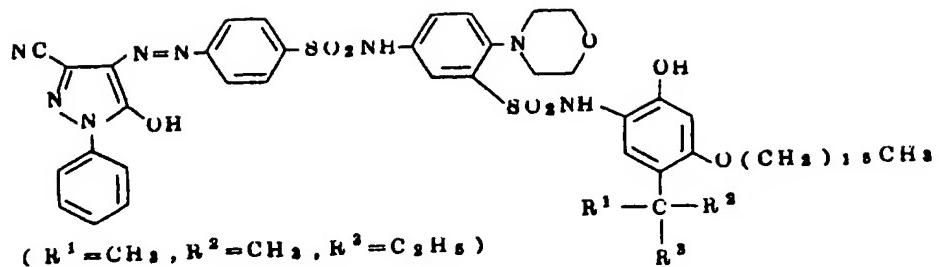
化合物 / 10

 $R^2 = CH_3$ 、 $R^3 = H$

化合物 / 11



化合物 2-2



化合物 2-3 化合物 2-2 の式において

, 24

R¹=CH₃, R²=CH₃, R³=CH₃-C(CH₃)₃

, 25

R¹=CH₃, R²=C₂H₅, R³=C₄H₉-n

, 26

R¹=CH₃, R²=CH₃, R³=H

, 27

R¹, R²=(CH₂)₅, R³=H

, 28

R¹, R²=(CH₂)₅, R³=CH₃

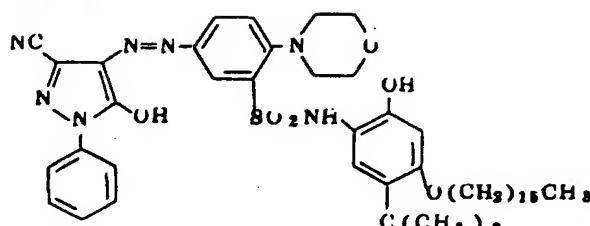
, 29

R¹, R²=(CH₂)₄, R³=CH₃

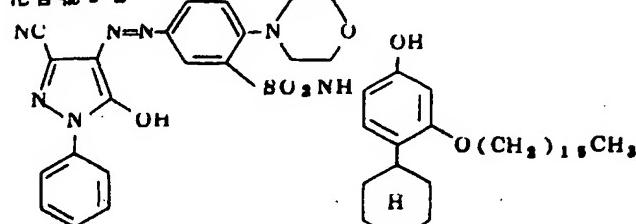
, 30

R¹=R²=R³=CH₃

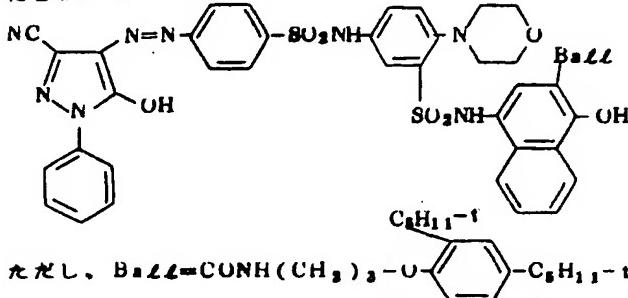
化合物 3-1



化合物 3-2

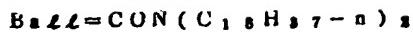


化合物 3-3

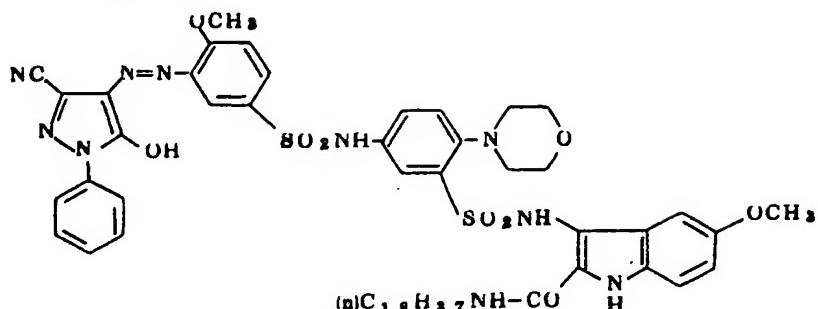


化合物3-4

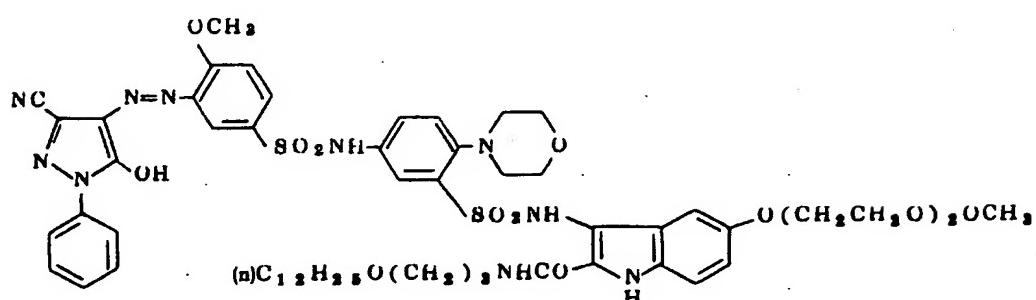
化合物3-3の式において



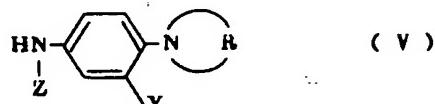
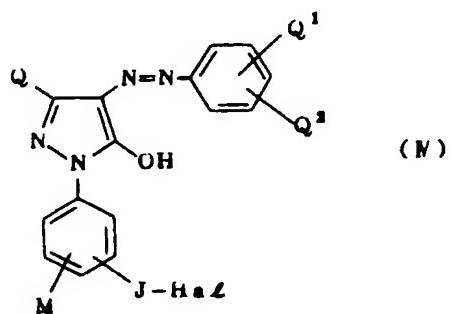
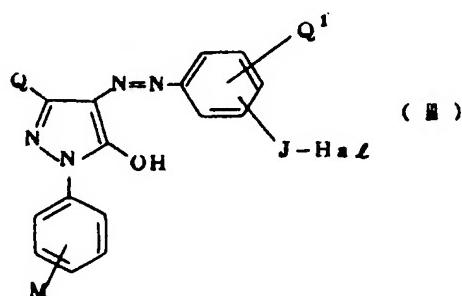
化合物3-5



化合物3-6



本発明に於ける一般式で表わされる化合物は一般にアゾ色素のハライド (Ⅲ) または (Ⅳ) と種々の有機ペラスト基を有するアミン誘導体 (V) と縮合反応させることによつて合成することができる。

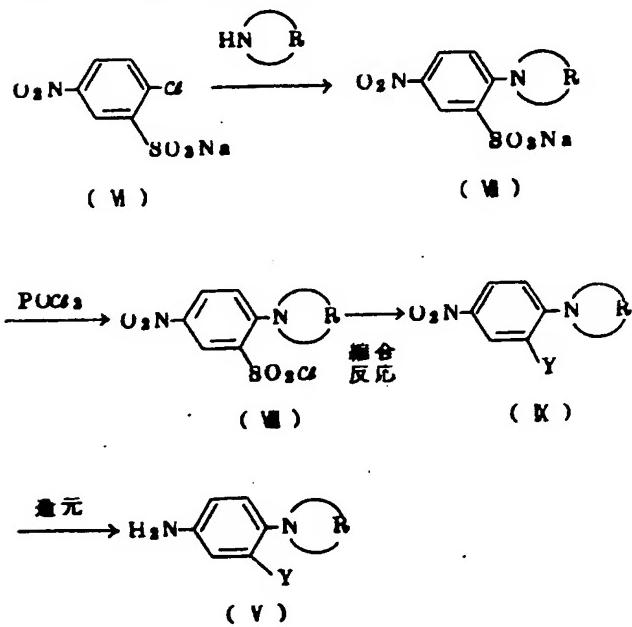


(ただし、Halはハロゲン原子であり、他の符号は式 (I) または (II) と同様である。)

この縮合反応は、通常塩基性物質の存在下に行なうことが望ましい。かかる塩基性物質の例としては、アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属の水酸化物（たとえば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化バリウム、水酸化カルシウムなど）、脂肪族アミン（たとえばトリエチルアミンなど）、芳香族アミン（たとえば N,N -ジエチルアニリンなど）、ヘテロ芳香族アミンたとえば（ピリジン、キノリン、 α -、 β -、または γ -ピコリン、ルチジン、コリジン、 α -（ N,N -ジメチルアミノ）ピリジンなど）、およびヘテロ塩基（1,2-ジアザビシクロ[4,2,0]ノネン-5,1,2-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデセングなど）があげられる。すなわち式 (Ⅲ) ま

たは (N) がスルホニルクロライドである場合には、特に上記のうちヘテロ芳香族アミン（好みしくはピリジン）が優れている。

式 (V) で示されるアミンの合成法の代表的なものとして次の図式の経路があげられる。



無) などが代表的なものである。化合物 (V) においては、 α 位を占める $-N(R)$ の基のためにアミノ基の強度が上っていることを強調したい。この故に、次工程のスルホニルハライド (IV) または (VI) との縮合反応が容易に進行するという有利な点がある。

本発明に用いられる色素放出レドックス化合物およびその中間体の代表的合成について以下に詳しく説明する。

合成例1 2-モルホリノ-5-ニトロベンゼン スルホン酸ナトリウムの合成

8.0 ml のモルホリン中に攪拌しつつ 2.5 g (0.3 モル) の 2-クロロ-5-ニトロベンゼンスルホン酸ナトリウムを加え、反応混合物をステームバスで徐々に加熱し、85~90 °C で 30 分加熱攪拌した。冷却後、析出した結晶を汎取し、アセトンで洗浄することにより 2-モルホリノ-5-ニトロベンゼンスルホン酸ナトリウム 9.0 g (収率 92%) を得た。m.p. 206~209 °C

第一段階は、(V) と HNR なるアミンとの反応であり、この置換反応は、100 °C 以下の温度で容易に進行するが、過剰の HNR を溶媒として用いることが好みしい。

式 (VI) の化合物を式 (V) の化合物に変換するには、塩化剤として、オキシ塩化リン ($POCl_3$)、塩化チオニル ($SOCl_2$)、または五塩化 (PCl_5) などを使用することが好みしい。

この際、 N,N -ジメチルアセトアミド、 N,N -ジメチルホルムアミドまたは、 N -メチルピロリドンなどの存在下に行なうことが望ましい。式 (V) であらわされるスルホニルクロライドとバラスト基を有するし Y を生ずるアミンとの縮合反応によつて式 (V) の化合物を得るには、上記式 (V) の化合物と式 (V) の化合物との縮合反応の際に述べた如き塩基性物質の存在下に該縮合反応を行うことが望ましい。

式 (V) の化合物を得る還元反応の例としては、接触水素添加、鉄粉による還元、ヒドラジン還元 (ラネーニツケル、パラジウム炭素または活性炭)

合成例2 2-ピロリジニウム-5-ニトロベンゼンスルホナートの合成

100 g の 2-クロロ-5-ニトロベンゼンスルホン酸ナトリウムを 500 ml のアセトニトリルに懸濁させ攪拌しながら、100 ml のピロリジンを加え、この混合物を 1 時間加熱煮流させた。冷却後、1.5 l の冷、2 N-塩酸に注ぐことにより、2-ピロリジニウム-5-ニトロベンゼンスルホナート 97.3 g (収率 93%) を得た。
m.p. 203~210 °C (dec)

合成例3 2-モルホリノ-5-ニトロベンゼン スルホニルクロリドの合成

31 g (0.1 モル) の合成例1で得た 2-モルホリノ-5-ニトロベンゼンスルホン酸ナトリウムと 9.2 ml (1 モル) のオキシ塩化リンを 20 ml のアセトニトリル中に加え、2 時間加熱煮流した。冷却後、反応物を氷水、600 ml 中に加え、析出結晶を汎取することにより、2-モルホリノ-5-ニトロベンゼンスルホニルクロリド、20.3 g (収率 66%) を得た。m.p. 1

17-120 °C

合成例4 $\text{4}-\text{tert-ブチル-2-(2'-モルホリノ-5'-ニトロベンゼンスルホンアミド)-5-ヘキサデシロキシフェノールの合成}$

9.29 (0.03モル) の上記で得た2-モルホリノ-5-ニトロベンゼンスルホニルクロリドと13.39 (0.03モル) の2-アミノ-4-tert-ブチル-5-ヘキサデシロキシフェノール塩酸塩のN,N-ジメチルアセトアミド、20mL溶媒に室温で1.5mLのピリジンを滴下し、液下終了後室温にて1時間攪拌を続けた。反応混合物を攪拌しつつ塩酸水(冰水250mL、曲塩酸50mL)に加え、析出結晶を汎取した。収量199(95%) m.p. 95~98 °C

合成例5 $\text{4}-\text{tert-ブチル-2-(2'-モルホリノ-5'-アミノベンゼンスルホンアミド)-5-ヘキサデシロキシフェノールの合成}$

20.39 (0.03モル) の4-tert-ブチル-

析出結晶を汎取した後、風乾により6.59(収率65%) の標記化合物を得た。m.p. 128~133 °C

アセトン 3.27 × 10⁴

合成例7 $\text{4-シクロヘキシル-2-(2'-モルホリノ-5'-ニトロベンゼンスルホンアミド)-5-ヘキサデシロキシフェノールの合成}$

2-モルホリノ-5-ニトロベンゼンスルホニルクロリド1979、2-アミノ-4-シクロヘキシル-5-ヘキサデシロキシフェノール234gにピリジン166mLを加え室温で1時間攪拌した。反応終了後、酢酸エチル1.2L、水1.2Lを加え抽出し、抽出液に、メチルアルコール3.2L、水100mLを加え、結晶化させた。析出した結晶を汎取した後、風乾により2989(収率85%) の標記化合物を得た。

m.p. 52~55 °C

合成例8 $\text{4-シクロヘキシル-2-(2'-モル}$

ホリノ-5-(2'-モルホリノ-5'-ニトロベンゼンスルホンアミド)-5-ヘキサデシロキシフェノール、20gの還元鉄、0.5gの塩化アンモニウム、水170mLを70mLのイソプロピルアルコール中に加え、蒸気浴にて3時間加熱煮流させた。反応混合物の熱沪過、母液の氷冷、析出結晶の汎取、イソプロピルアルコール30mLによる洗浄、風乾により18.29(収率94%) の標記化合物を得た。m.p. 150~155 °C

合成例6 化合物3の合成

4-tert-ブチル-2-(2'-モルホリノ-5'-アミノベンゼンスルホンアミド)-5-ヘキサデシロキシフェノール6.59 (0.01モル) K、ピリジン5mL、N,N-ジメチルアセトアミド20mLを加え、さらに、4-(4'-クロロスルホニルフェニルアゾ)-3-シアノ-1-フェニル-5-ビラゾロン3.99 (0.01モル) を加え、室温で1時間攪拌した。反応終了後、酢酸エチルで抽出し、抽出液にメチルアルコールを投入することによつて結晶化させた。

ルホリノ-5'-アミノベンゼンスルホンアミド)-5-ヘキサデシロキシフェノールの合成

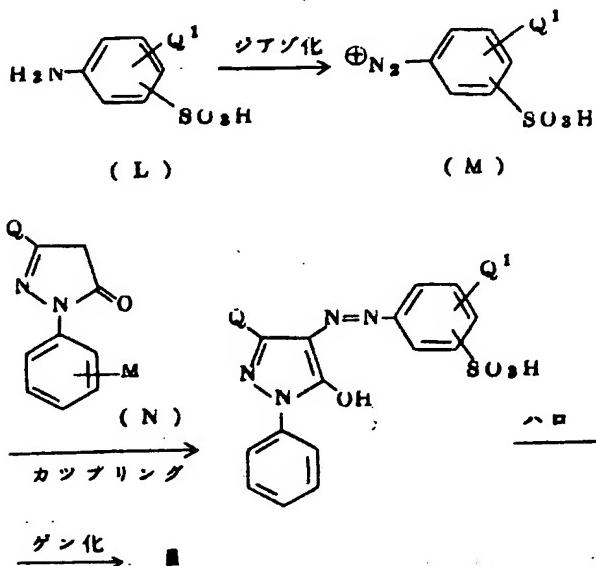
4-シクロヘキシル-2-(2'-モルホリノ-5'-ニトロベンゼンスルホンアミド)-5-ヘキサデシロキシフェノール399に還元鉄3.9g、塩化アンモニウム1g、イソプロピルアルコール40mL、水35mLを加え2時間加熱煮流した。反応終了後、沪過し、析出した結晶を汎取し、風乾により359(収率95%) の標記化合物を得た。m.p. 180~185 °C

合成例9 化合物26の合成

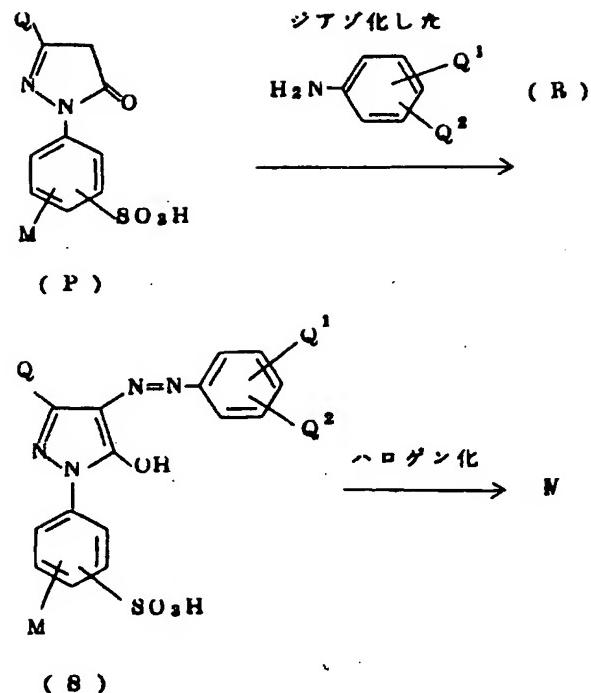
4-シクロヘキシル-2-(2'-モルホリノ-5'-アミノベンゼンスルホンアミド)-5-ヘキサデシロキシフェノール279K N,N-ジメチルアセトアミド80mL、ピリジン20mL、4-(4'-クロロスルホニルフェニルアゾ)-3-シアノ-5-ビラゾロン13.69を加え、室温で1時間攪拌した。反応終了後、酢酸エチル150mL、水150mLで抽出し、抽出液にメ

テルアルコールを加え、結晶化させた。析出結晶を取し、風乾によりヨウ素（收率68.5%）の標記化合物を得た。
m.p. 124~128°C
アセトン 2.28×10^4

式(Ⅲ)および式(Ⅳ)で表わされる化合物は、次式に従つて合成することができる：



および



(ただし、符号は式(Ⅰ)又は(Ⅱ)と同様である。)

化合物(L)のジアゾ化は、例えば細田・豊著「新染料化学」技術堂(1963)114~120ページ、堀口・博著「総説合成染料」三共出版(1974)、114~126ページに記載された方法で行うことができる。なかでも、通常、逆法(Reversed method)と呼ばれている方法でジアゾ成分(L)をジアゾ化することが好ましい。

この方法では、ジアゾ成分(L)1モルと亜硝酸ナトリウム約1モルおよび水酸化ナトリウム(または他のアルカリまたはアルカリ土金属の水酸化物)約1モルを、水に溶解し、この混合液を冷却した鉛酸水(たとえば希塩酸、稀硫酸など)に加える。亜硝酸ナトリウムおよび水酸化ナトリウムの量は、上記の量が好ましいが、過剰に加えても差支えない。このようにして得たジアゾニウム塩の溶液は、約1モルの化合物(N)なるカプラーの有機溶媒、溶液、または水溶液と混合して、カッピング反応を行わしめる。カプラーを溶解する有機溶媒としては、水と混ざるもののがよく、

例えばアルコール類(メタノール、エタノール、ユーロボノール、メトキシエタノール、エトキシエタノールなど)、カルボンアミド類(N,N -ジメチルアセトアミド、 N,N -ジメチルホルムアミドなど)、カルボン酸類(酢酸、プロピオノン酸など)が好ましい。また、これらの混合溶媒に化合物(N)を溶解してもよい。さらに、化合物(N)をアルカリ水溶液として用いてもよい。このカッピング反応の際には、塩基性物質を共存させることが好ましい。望ましい塩基性物質としては、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウムなどが挙げられる。

化合物(S)についても上記に準じて合成することができる。ただし、ジアゾ化はジアゾ成分(R)の性質に応じて条件を選ぶ必要がある。この場合、上記細田および堀口の著書が参考になる。

カッピング反応の詳細については次の具体例で述べるが、前述の堀口の著書124~129ペ

ージ、H. E. Fierz-David および
L. Blangy 著「Fundamental Process
of Dye Chemistry」Interscience
Publishers Inc., New York (194
9)、239~297ページ、K. Venkataraman
著「The Chemistry of Synthetic
Dyes」Academic Press Inc., New
York (1958)、第11章の記載も参考にな
るので挙げておく。

式(Ⅲ)または(IV)で表わされる化合物を得
るには、式(Ⅰ)または(Ⅱ)で表わされる化合
物のスルホン酸基を、ハロゲンスルホニル基とす
ればよい。特に $H = Cl$ の場合が好ましいので、
この合成法について述べる。式(Ⅰ)または(Ⅱ)
のスルホン酸基をクロロスルホニル基に変化させ
るには塩化剤として、化合物オキシ塩化リノン、五
塩化リノン、塩化チオエニル、クロルスルホン酸など
が挙げられる。この反応は、N,N-ジメチルア
セトアミド、N,N-ジメチルホルムアミドまたは
N-メチルピロリドンなどのカルボン酸アミド類

部分を保護する)を、上記と同様にしてジアゾ化し、カブラー(N)と反応させることによつて合
成する。

本発明の化合物は、感光性ハロゲン化銀乳剤と
組み合わされて、写真感光材料を構成する。感光
性、アルカリ性処理液によつて処理を行うと、銀
塊像の起る部分では、本発明の化合物が酸化を受
けたのち加水分解により色素を放出するから、こ
の放出された色素を転写もしくは水洗により除去
した感光材料に、漂白、定着の処理を行つてもカラ
ー画像分布を得ることができる。露光量に応じて
現像の起る、いわゆる普通型乳剤を用いると転
写像は陰画、残存像は陽画を形成する。また直接
以転乳剤や米国特許3,237,351号、同3,
237,354号、同3,364,022号など
に述べられているようないじ上記反転乳剤系、ある
いはまた英國特許904,364号に述べられ
ているような溶媒物理現像を用いる反転乳剤系を
用いると転写像は陽画、残存像は陰画となる。必
要に応じて、いずれの一つをも、又いずれの型の

を共存させるとスムーズに進行する。上記塩化剤
の必要量は化学量論によつて決まるが、多くの場
合、過剰(理論量の1.5~2.0倍、好ましくは
1.5~1.0倍)の塩化剤を使用することが望ま
しい。この反応は多くの場合室温(約25°C)
で十分に進行する。反応が激しい場合には約0°C
程度まで冷却することも可能である。また、逆に
反応が遅い場合は、25~150°C(好まし
くは25°Cから100°C)の範囲で加熱して
よい。

Halが他のハロゲンの場合についてもE.
Miller編「Houben-Weyls Methoden
der Organischen Chemie」第4巻597
~598ページ(1955)に記載の方法で合成
することができる。

化合物(Ⅲ)、(V)の合成については、特開
昭52-7727および同54-111344の
記載が参考になるので挙げておく。

(I)で表わされる化合物のうち $q = 0$ の場合
は、化合物V(ただし $Z = H$ 、必要に応じてYの

部分を保護する)を、上記と同様にしてジアゾ化し、カブラー(N)と反応させることによつて合
成する。

白黒現像液
1-フェニル-3-ピラゾリジノン、
1-フェニル-4,4-ジメチル-3-ピラ
ゾリジノン、
1-フェニル-4-メチル-3-ピラゾリジ
ノン、
1-フェニル-4-メチル-4-ヒドロキシ
メチル-3-ピラゾリジノン、
1-(p-トリル)-4-メチル-4-ヒド
ロキシメチル-3-ピラゾリジノン
などのピラゾリジノン類;
p-アミノフェノール、
N-メチル-p-アミノフェノール、

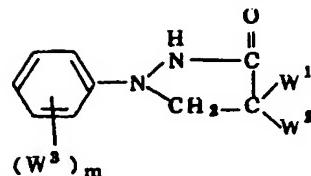
N,N-ジエチルアミノ-フェノールなどのアミノフェノール類；
p-トリルハイドロキノンなどのハイドロキノン類；等。

カラー現像液

N,N-ジエチル-p-フェニレンジアミン、
6-ヒドロキシ-1,2,3,4-テトラヒドロキノリンなどのフェニレンジアミン類など。

ここにあげたものの中でも、フェニレンジアミン類などのカラー現像液よりも、一般に受像層のステイン形成を緩和する性質をもつ白黒現像液が特に好ましい。

白黒現像液の中でも特にピラゾリジノン類が本発明の色素放出化合物と組合させて使用するのに適している。なかでも-N-アリール-N-ピラゾリジノン系現像液、特に次式に示すものと組合わせることが有利である。



式中、W¹とW²は同じでも異つてもよく、それぞれ水素原子、置換されていてもよいアルキル基（炭素数1～約37が適当であり、直鎖、分岐、環状のものを含む）、又は置換されていてもよいアリール基（好ましくは炭素数6～20であり、フェニル系、ナフチル系を含む）を表わす。またW¹とW²は互いに連絡して6～8員（好ましくは6員）炭素環（好ましくは飽和環）を形成してもよい。

置換アルキル基や置換アリール基中の置換基としては、低級アルキル基（炭素数1～約6）、ヒドロキシ基、アルコキシ基（炭素数1～約20が適当であり、好ましくは炭素数1～約6の低級アルコキシ基）、アミノ基（無置換アミノ基、モノ又はジアルキル-置換アミノ基、アリールアミノ

基、アルキル基とアリール基で置換されたアミノ基；これらの置換アミノ基の炭素数は1～約36が適当である。）、スルホ基、ハロゲン原子（塩素、臭素、 chlorine 各族子）、アルキル又はアリールエステル基（炭素数1～約20が適当）等を挙げることができる。W¹とW²としては、なかでも水素原子、アルキル基、又はヒドロキシアルキル基（例えばヒドロキシメチル、ヒドロキシエチル）が好ましい。またW³は、水素原子又はヘメント（Hammett）のσ（シグマ）定数が負なる置換基を表わし、mは1～3の整数を表わす。W³の置換基の具体例としては、アルキル基（例えばメチル基、エチル基）、アルコキシ基（例えばメトキシ基、エトキシ基）、ヒドロキシ基、アミノ基、アリール基（例えばフェニル基）を挙げる事ができる。mが2の場合のW³の置換基の例としてはメチル基を挙げる事ができる。

このうちでも、ポーラログラフィーの半波電位が約-80mVから約-200mV (vs. SCE, pH 11.0において)までの間（好ましくは約

-100mV～約-150mVの間）にある化合物は、(I)ハロゲン化銀粒子を迅速に焼却することおよび(II)その酸化体が、本発明の6-スルホンアミドフェノール誘導体と十分に効率よくクロスlink 化反応を行うことができるため、画像完成時間を短縮することができる点で特に有用である。

本発明の化合物を拡散塗写法に利用する場合には、現像液たる上記ピラゾリジノン類の他に、さらにハイドロキノン類（たとえば、メチルヒドロキノン、1-ブチルヒドロキノンなど）を組合わせる類似が、足部の階調を豊える点で特に優れている。

本発明の色素放出化合物は担体である親水性コロイド中に一般に次の方法で分散される。すなわち色素放出化合物を有機溶媒に溶解して得た溶液を、親水性コロイドの溶液に加え微小滴として分散される。溶媒が酢酸エチル、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトン等のように揮発しやすいものは、写真版の乾燥工程で、あるいは米国特許2,322,027号、同2,801,171号

に記された方法で除去できるし、ジメチルホルムアミド、ユーメトキシエタノールなどのように水は溶解しやすいものは米国特許3,949,360号、同3,996,027号などに示されたような方法で水洗により除去される。しかし、色素放出化合物の分散を安定にし、色素像形成過程を促進する為には、実質的に水に不溶で沸点が常圧で200°C以上の溶媒に色素放出化合物組み入れることが有利である。この種の溶媒としては、例えばジブチルフタレート、トリクロジルホスフェート、トリヘキシルホスフェート、トリシクロヘキシルホスフェート、N,N-ジエチルラウラミド等を挙げることができる。色素放出レドツクス化合物の溶解過程を促進するために、上記のような揮発性もしくは水溶性の溶媒を補助的に用いることが望ましい。

さらにこの高沸点溶媒の代りに、あるいはこれに付加的に、親油性のポリマーを用いることもできる。この目的に適する親油性のポリマーとしては、例えば多価アルコールと多価酸の直縮合に

クム、p-オクチルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ジオクチルスルホサクシネット・ナトリウム塩、セテル硫酸ナトリウム塩、p-ノニルフェノールとp-ノニルフェノキシブチルスルホン酸ナトリウムの比が約5:5対約4:4であるようなホルマリン縮合物(平均組合度約3.4)、p-10E1-オクチルフェノキシジエトキシエチルスルホン酸ナトリウム、特公昭3-13837号に公示されているアниオン界面活性剤がある。これらアニオン界面活性剤とアンヒドロヘキシトールの高級脂肪酸エステルとの併用は、米国特許3,676,141号に公示されているように特に良好な乳化能を示す。さらに特公昭4-13837号、米国特許2,992,104号、同3,044,873号、同3,061,428号、同3,832,173号などに開示された分散方法も本発明の化合物の分散に有効である。

本発明の色素放出化合物を分散するのに使用する親水性コロイドには例えばゼラチン、コロイド

ゴムてえられるポリエステル樹脂を用いる。他のポリマーとしてはポリビニルピロリドン、ポリビニルアセテート、ポリビニルプロピオネート、ポリビニルブチラール、ポリビニルクロライド、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ニトロカルボキシメチルセルロース、N-ビニルピロリドン-アクリル酸共重合体、N-ビニルピロリドン-アクリル酸-アクリル酸メチル共重合体、ビニルフタルイミド-アクリル酸共重合体、セルロースアセテートハイドログンフタレート、ポリ-N-メチルメタクリルアミド、ジメチルアミノエチルメタクリレート-アクリル酸共重合体等を用いることができる。

一般に微小液滴への分散にはコロイドミル、高圧ホモジナイザー、超音波乳化装置高速回転ミキサーなどが用いられ、又、乳化助剤として主としてアニオン性界面活性剤が好ましく用いられる。

本発明の化合物の分散に有用な界面活性剤としては、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ジノニルナフタレンスルホン酸ナトリ

ウムアルブミン、カゼイン、カルボキシメチルセルローズ、ヒドロキシエチルセルローズ等のセルロース誘導体、海藻、アルギン酸ソーダ、酸粉誘導体などの粘誘導体、合成親水性コロイド例えばポリビニルアルコール、ポリN-ビニルピロリドン、ポリアクリル酸共重合体、ポリアクリルアミド又はこれらの誘導体・部分加水分解物等があげられる。必要に応じて、これらのコロイドの二つ以上の相溶性化合物を使用する。この中で最も一般的に用いられるのはゼラチンであるが、ゼラチンは一部または全部を合成高分子物質で置き換えて使用してもよい。

カラー拡散転写法用感光要素は、ハロゲン化銀乳剤と本発明の色素放出化合物が組合つている。

本発明に使用されるハロゲン化銀乳剤は、塩化銀、臭化銀、塩臭化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀もしくはこれらの混合物の親水性コロイド状分散物であつて、ハロゲン組成は感光材料の使用目的と処理条件に応じて選択されるが、沃化物含量が10モル%以下(塩化物含量が30モル%以下であ

り)、残余が臭化物であるような臭化銀、沃臭化銀ないし塩沃臭化銀乳剤が特に好ましい。用いるハロゲン化銀の粒子サイズは通常粒子サイズでも微粒子サイズでもよいが、平均粒子径が約0.1ミクロンから約2ミクロンの範囲にあるものが好ましい。更に、感光材料の使用目的によつては粒子径が均一なものであることが望ましい。用いる粒子の晶形は立方晶形でも八面体或いは混合晶形であつてもよい。これらのハロゲン化銀乳剤は、
ペー グラフキデ ヘミー
例えば P. Giaffreda 著 Chimie
ホトグラフィー
Photographique (第2版、1957年：
ボウムル モントル パリ
Paul Montel. Paris) 第1章～第23
章に記述されているような公知慣用の方法によつて作ることができる。本発明に使用されるハロゲン化銀乳剤はセラチンに含有されている天然増感剤、テオ硫酸ナトリウムまたはN,N,N'-トリエチルテオ尿素の如き硫黄造感剤、一価金のチオシアネート錯塩、テオ硫酸錯塩の如き金属増感剤、また塩化銀／スズ、ヘキサメチレンテトラミンの如き銀金属増感剤等によつて化学増感されているこ

とが望ましい。本発明には粒子表面に被像を形成し易いハロゲン化銀乳剤も、また米国特許 3,593,550号、同 3,206,313号等に記載されているような内部被像型ハロゲン化銀乳剤のみでなく被感色素を用いる直接反転ハロゲン化銀乳剤やソラリゼーション型ハロゲン化銀乳剤も使用することができる。

上記のソーラリゼーション型ハログン化銀乳剤
について、Mees編「The Theory of
the Photographic Process」(1944
年:McMillan Co., New York) 26
1~297ページに記載されているものが有用で
ある。その調製法については、例えば英國特許
#3,245号、同#62,730号、米国特許
2,005,837号、同2,541,472号、
同3,367,778号、同3,501,305
号、同3,501,306号、および同3,50
1,307号等に記載されている。

本発明に有利に使用される内部高像型ハロゲン化銀乳剤は、主にハロゲン化銀乳剤粒子内部に感

光中心をもつていて露光によつて選択的にそこに
潜像を形成し、これに對し粒子表面には潜像形成
の極度が低いものである。このよき内部潜像型
ハロゲン化銀乳剤は、The Theory of
Photographic Process (第4版、1
977年、T. H. James著) 第171～176
頁の記述に從つて、露光後に表面現像液によつて
現像して得られる像の銀量(表面潜像に対応する)
か、内部現像液によつて得られる像の銀量(全潜
像に対応する)に比して明瞭に低い値を示すこと
によつて特徴づけられる。内部潜像型ハロゲン化
銀乳剤は種々の方法によつて作ることができる。
例えば高ヨード含量をもち、アンモニヤ法で作ら
れるBurton の乳剤(E. J. Wall著、ホト
グラフィック・エマルジョンズ(Photographic
Emulsions) 35～36頁、52～53頁
American Photographic Publishing
Co., (1939年))および米國特許2,49
7,875号、2,563,785号)、低ヨー
ド含量をもちアンモニヤ法で作られる大粒子のブ

リミタイプ乳剤（西独特許出願（OLS）2,728,108号）、ハロゲン化銀-アンモニヤ錠塩溶液のアンモニヤ濃度を急激に低下してハロゲン化銀粒子を沈殿させて作られた乳剤（米国特許3,519,662）、最初に溶解性の高い塩化銀のような銀塩粒子を作り、次いで溶解性の低い（沃）臭化銀のような銀塩に変換するキャタストロフイー沈殿法によるコンバージョン乳剤（米国特許2,592,250号）、化学増感した大粒子のコア乳剤に微粒子の乳剤を混合の上熟成することによつてコア粒子の上にハロゲン化銀のシエルを被覆したコア・シエル乳剤（米国特許3,206,313号、英國特許1,011,062号）、化学増感した单分散のコア乳剤に銀イオン濃度を一定に保ちつつ可溶性銀塩溶液と可溶性ハロゲン化物溶液とを同時に添加してコア粒子の上にハロゲン化銀のシエルを被覆したコア・シエル乳剤（英國特許1,027,146、米国特許3,761,276）、乳剤粒子が2つ以上の複層構造になつており、第1相と第2相とハロゲン組成を

異にするようなハロゲン局在乳剤（米国特許3,935,014）、3価の金属イオンを含む酸性媒体中でハロゲン化銀粒子を生成させて異種金属を内蔵させた乳剤（米国特許3,447,927号）などがある。

この型の乳剤のカプラゼ剤（造核剤）としては、米国特許2,588,982号、同2,563,783号に記載されたヒドラジン類、同3,227,553号に記載されたヒドラジドとヒドラゾン、英國特許1,283,835号、特公昭49-38164号、米国特許3,734,738号、同3,719,494号、同3,615,615号に記載された出発塩化合物が代表的なものである。

さらに、米国特許3,227,551号、同3,227,554号、同3,364,022号に記載されているようなD1R反転乳剤方式、あるいは英國特許904,364号に記載されているような溶剤物理現象による反転乳剤方式についても、本発明の色素放出化合物と組合わせることが可能

キサノール等がある。

分光増感剤の具体的な例は、前記のP.Glaikidesの著書第3章～6章及びF.M.Hamer著「The Cyanine and Related Compounds」(Interclence)に記載されている。特に塩基性複素環核の窒素原子がヒドロキシル基、カルボキシル基、スルフォ基を有する脂肪族基（例えばアルキル基）によって置換されているシアニン類、例えば米国特許2,508,776号、同3,439,553号、同3,177,210号に記載されているようなものは本発明の実施に特に有用である。

本発明に係るカラー拡散転写用感光材料の感光要素は、処理中に著しい寸度変化を起さない平面状の物質たとえば通常写真感光材料に用いられているセルロースアセテートフィルム、ポリステレンフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリカーボネートフィルム等その他これらの中間物、ガラスフィルム等に適用される。

支持体と写真乳剤層との接着力が不充分などき

である。

本発明に使用されるハロゲン化銀乳剤は、4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン、2-ニトロイミダゾール、1-フェニル-2-メルカバトテトラゾール、8-クロロマーキュリキノリン、ベンゼンスルフイン酸、バイロカテキン、4-メチル-3-スルホエチルテアゾリジン-2-チオン、4-フェニル-3-スルホエチルテアゾリジン-2-チオンのような添加剤によつて安定化されてもよい。この他にカドミウム塩、水銀塩、及びバラジウムのクロロ錯塩の如き白金族元素の錯塩等の無機化合物も本発明の感光材料の安定化に有用である。さらに使用されるハロゲン化銀乳剤にポリエチレンオキサイド化合物のような増感性化合物を含有してもよい。

本発明に使用されるハロゲン化銀乳剤は、所望に応じて分光増感色素によつて拡大された感色性をもち得る。有用な分光増感剤にはシアニン類、メロシアニン類、ホロボーラシアニン類、スチリル類、ヘミシアニン類、オキサノール類、ヘミオ

はそのどちらに対しても接着性を持つ層を下地り層として設けることが行われている。また接着性を更に良化させるため支持体表面をコロナ放電、紫外線照射、火炎処理等の予備処理をしてもよい。

そのほかに、支持体としては紙および表面をポリエチレンのような水を透さないポリマー・ラミネートした紙などが使用可能である。

本発明の色素放出化合物は、一般用感光材料でも使用できるが、とくにカラー拡散転写用感光材料に用いることもでき、この場合感光材料の構成として特公昭46-16356号、特公昭49-10640号、米国特許3,594,164号に記載されているものも使用できる。

本発明が適用出来るカラー感光要素は、ハロゲン化銀乳剤と色素放出レドンクス化合物が組合つている。意図される色再現に応じてハロゲン化銀乳剤の感色性と色素像の分光吸収との組合せが適宜に選択される。減色法による天然色の再現にはある波長範囲に選択的部光感度をもつ乳剤と同波長範囲に選択的分光吸収をもつ色素像を供与す

る化合物との組合せの少くとも二つからなる感光要素が使用される。特に青感性ハロゲン化銀乳剤と黄色色素放出レドックス化合物との組合せ、緑感性ハロゲン化銀乳剤とマゼンタ色素放出レドックス化合物との組合せ並びに赤感性ヘロゲン化銀乳剤とシアン色素放出レドックス化合物との組合せからなる感光要素は有用である。これら乳剤と色素放出レドックス化合物との組合せ単位は感光要素内で面対面の状態で層状に重ねて並布されてもよいし、或いは各粒子状に形成されて混合して一層として並布されてもよい。好ましい重層構成では、無光側から青感性ハロゲン化銀乳剤組合せ単位、緑感性ハロゲン化銀乳剤組合せ単位、赤感性ハロゲン化銀乳剤組合せ単位が順次に配置され、特に汎化能を含有する高感度乳剤の場合には青感性ハロゲン化銀乳剤組合せ単位と緑感性乳剤ハロゲン化銀組合せ単位との間に黄色フィルター層が配置されるとよい。黄色フィルターは黄色のコロイド銀分散物、油溶性黄色色素の分散物塩基性蛋白体に疊染された酸性色素もしくは酸性蛋白体に

疊染された塩基性色素等を含む。各乳剤組合せ単位は相互に中間層によつて隔離されていることが有利である。中間層は感色性の異なる乳剤組合せ単位間に起る好ましくない相互作用を防止する。中間層は例えばゼラチン、ポリアクリルアミド、ポリ酢酸ビニルの部分加水分解物の如き親水性ポリマーの他に、米国特許3,625,685号に記載されている親水性ポリマーと疎水性ポリマーのラテックスから形成される細孔をもつポリマー、米国特許3,984,489号に記載されているアルギン酸カルシウムのように処理組成物によつて次第に親水性を増加するポリマーによつて構成される。さらに中間層と、色素放出レドックス化合物を含む層との間に両者を隔離するための層（たとえばゼラチン層）を設けて、色素放出レドックス化合物そのものが、中間層に移動して無効化することを防止してもよい。

現像液の酸化体が、他の感色性の乳剤組合せ単位に拡散することを防止するために、上記中間層には、かかる酸化体を捕捉する作用をもつ化合物

（例えば、2,5-ジ(sec-ドデシル)ヒドロキノン、2,5-ジ(tert-ベンタデシル)ヒドロキノンのごとき褐色防止剤）を含有させてよい。

本発明の色素放出化合物は、それと組合せられるハロゲン化銀乳剤と色素放出化合物のモル比が約5.0～0.5、好ましくは約2.0～2の範囲となる量で使用される。

本発明の黄色色素放出化合物は、必然に応じて（たとえば溶解度を調整するため、あるいは並布後の結晶析出を防ぐため、あるいは色相の微調整のため）、他の黄色色素放出化合物と混用または併用（別層）することができる。混用あるいは併用できる黄色色素放出化合物は、たとえば、米国特許4,013,633号、同4,156,609号、Research Disclosure 16473(1977)、米国特許4,243,028号、同4,243,028号、特開昭53-149328、同55-43585号、同56-12642、同51-1149

30、同55-134849、同56-16130、同56-16131、同56-71072、同56-25737、同55-138744、同56-71072、同56-25737、IC記載されている。また、本発明にかかる2種の黄色色素放出化合物を混用または併用することもできる。

本発明の写真感光材料に用いられるマゼンタ色素放出化合物の例は、たとえば、米国特許3,932,380号、同3,931,144号、同3,954,476号、同4,242,435号、同4,253,309号、4,268,624号、4,250,246号、特開昭56-73057、同56-71060、同56-16130、同56-16131、同56-12642、同55-35313、同55-134850、同55-36804、同55-40402、本発明写真感光材料に用いられるシアン色素放出化合物の例は、たとえば、米国特許3,942,987号、同4,013,635号、同4,273,708号、4,268,625号、特開昭56-71061号。

同56-16130、同56-16131、同56-12642、同58-40401、同58-1827、同58-143323に記載されている。

受像装置は米国特許3,148,061号に記載されたポリーメービニルピリジン ラテックス(特にポリビニルアルコール中の)、米国特許3,003,872号記載のポリビニルピロリドン、米国特許3,239,592号に記載されているようだ。四級アンモニウム塩を含むポリマーなどから成るような媒染層を有することが必須である。媒染剤としては、この他に、米国特許2,882,156号、同3,625,694号、同3,709,690号などに記載の堿基性ポリマーも有効である。さらに米国特許2,484,430号、同3,271,147号、同3,184,309号、同3,271,147号などに記載された媒染剤も有効である。

本発明の色素放出化合物を含むカラー写真材料は、処理組成物から持ちこまれるアルカリを中和

する機能をもつていることが好ましい。ハロゲン化銀乳剤の現像と、色素放出レドツクス化合物の色素放出及び拡散等よりなる「像形成過程」を促進するに足りるpH10以上。好ましくは11以上の高いpHを与えるために処理組成物はアルカリを含有している。拡散転写像の形成が実質的に終了した後には、フィルムユニット内のpHを中性付近、即ち、9以下、好ましくは8以下に中和して、それ以上の像形成過程を事实上停止させることによつて、画像の調子の経時的変化を防止し、高アルカリでひき起される画像の変色、褐色と白地部分が汚染することを抑制する。このためには処理液中のアルカリを上記pHにまで中和するに充分な量の酸性物質、即ち展開された処理液のアルカリに対して当量以上の面積濃度の酸性物質を含有する中和層をフィルムユニットに組込むことが有利である。好ましい酸性物質としてはpK8以下、酸性基、もしくは加水分解によつてそのような酸性基を含む物質であり、さらに好ましくは米国特許2,983,6

8,254号に記載されているように酸性物質はマイクロカプセル化してフィルムユニットに組み込めることがある。

上記の場合の中和層ないしは酸性物質含有層は、展開される処理液層から中和速度調節層(タイミング層)によつて隔離されていることが望ましい。この中和速度調節層は中和層による処理液の中和を遮断させて、所望の現像と転写を充分に進行させる作用をもつ。中和速度調節層は、例えばセラチン、ポリビニルアルコール、ポリビニルプロピルエーテル、ポリアクリルアミド、ヒドロキシプロピルメチルセルローズ、イソプロピルセルローズ、部分ポリビニルブチラール、部分的に加水分解されたポリ酢酸ビニル、ヨーヒドロキシエチルメタクリレートとエチル・アクリレートとの共重合物等のポリマーを主成分として構成される。これらのポリマーは、ホルムアルデヒドの如きアルデヒド化合物もしくはN-メチロール化合物等を用いた橋かけ反応によつて硬化されるのが有用である。中和速度調節層の例としては、米国特許3,

06号に記載されているオレイン酸のような高級脂肪酸並びに米国特許3,362,819号に記載されているアクリル酸、メタアクリル酸もしくはマレイン酸の重合体とその部分エステルまたは酸無水物が挙げられる。高分子性酸性物質の具体的な例としては、エチレン、酢酸ビニル、ビニルメチルエーテル等のビニルモノマーと、無水マレイン酸との共重合体及びそのローブチル半エステル、ブチルアクリレートとアクリル酸との共重合物、セルローズ、アセテート・酸性フタレート等である。中和層はこれらの酸性物質の外に、セルローズナイトレート、ポリ酢酸ビニルの如きポリマーを含有させることができ。米国特許3,552,257号に記載されているように可溶剤を含有させることもできる。さらに中和層は多官能のアクリジン化合物、エボキシ化合物等による橋かけ反応によつて硬化されていてもよい。中和層は受像装置及び/又は感光装置中に配置される。特に受像装置の支持体と受像層との間に位置するのが有利である。西欧特許出願(ULS)2,03

455, 686号、同2, 009, 030号、同3, 783, 815号、特開昭52-2431, 同52-14415、特開昭48-92022、同49-64435、同49-22935、同51-77333、特公昭44-15756、同46-12676、同48-41214、西独特許出願(OLB)1, 632; 936号、同2, 162, 277号Research Disclosure 15162&151(1976)などに記載された化合物がある。中和適度調節層はヨミタロンから20ミクロンの厚さをもつてゐることが好ましい。

本発明に使用される処理要素を構成する処理組成物は、ハロゲン化銀乳剤の現像と拡散転写色像もしくは放出された色像の洗出後に残存する色像像の形成とに必要な処理成分を含有した液状組成物であつて、溶媒の主体は水であり、他にメタノール、2-メトキシエタノールの如き親水性溶媒を含むこともある。処理組成物は、乳剤層の現像を起させるに必要なpHを維持し、現像と色像

像形成の諸過程中に生成する酸(例えば臭化水素酸等のハロゲン化水素酸、)を中和するに足りる量のアルカリを含有している。アルカリとしては水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム分散物、水酸化テトラメチルアンモニウム、炭酸ナトリウム、リン酸三ナトリウム、ジエチルアミン等のアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属塩又はアミン酸が使用され、とくに拡散転写法に使用する場合好ましくは室温において約1以上の中性をもつ、特にpH1.0以上となるような濃度の苛性アルカリを含有させることが望ましい。この場合さらに好ましくは処理組成物は高分子量のポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルローズ、ナトリウムカルボキシメチルセルローズの如き親水性ポリマーを含有している。これらのポリマーは処理組成物に室温で1ボイス以上、好ましくは500乃至1000ボイス程度の粘度を与え、処理時の組成物の均一な展開を容易にするばかりでなく、処理の過程で感光要素と受像要素に水性溶媒が移動して処理組

成物が接触されたときは非導電性の膜を形成して、処理後のフィルムユニットが一体化するのを助ける。このポリマー膜は、拡散転写色像像の形成が実質的に終了したのちには、それ以上の着色成分の受像層への移動を抑制して画像の変化を防止するのに役立てることもできる。

拡散転写法に使用する処理組成物はこの他に、処理中にハロゲン化銀乳剤が外部光によつて曝光されるのを防止するためにカーボンブラック、TIO₂、pH指示薬などの遮光性物質や米国特許3, 579, 939号に記載されているような吸収剤を含有していることが場合によつては有利である。

上記の処理組成物は、米国特許2, 543, 181号、同2, 643, 886号、同2, 653, 732号、同2, 723, 051号、同3, 056, 491号、同3, 153, 513号等に記載されているような破裂可能な容器に入れて使用することが好ましい。

本発明の感光性材料が写真フィルム・ユニット

の形態である場合、即ち、イメージ・ワイズに曝光した後、一対の並置された押圧部材の間にそのフィルムユニットを通してせしめることにより写真処理を行ない得るよう構成されているフィルムユニットである場合は、例えば下記の諸要素：

- 1) 支持体
- 2) 前述のような感光要素、
- 3) 前述のような受像要素、
- 4) 前述のような処理要素、及び
- 5) 現像剤(処理要素中や感光要素中)を含む。

重ね合わせて一体化したタイプであつて、本発明を適用するに当つて最も推奨すべき実施態様は、ベルギー特許737, 959号に開示されている。この態様によれば、透明な支持体の上に、受像層、実質的に不透明な光反射層(たとえばTIO₂層とカーボンブラック層)、そして前記した単数又は複数の感光層(感光要素)が順次塗設されており、これにさらに透明なカバーシートが面対面に重ねられている。曝光のための不透明化剤(たとえばカーボンブラック)を含むアルカリ性処理組

成物を収容する破裂可能な容器は、上記感光層の最上層（保護層）と透明なカバーシートに接着して配達される。このようなファイルユニットを、透明なカバーシートを介して露光し、カメラから取り出す際に押圧部材によつて容器を破裂させ、処理組成物（不透明化剤を含む）を感光層とカバーシートとの間に一面にわたつて展開する。これにより、感光要素はサンドイッチの形で曝光され、明所で現像が進行する。

これらの実施標準のフィルムユニットには、いずれも先に述べたように中和強弱を組込む事が推奨される。

なかでも、カバーシートに中和層を設ける（所
蔵により更にタイミング層を処理液が展開される
側に設ける）事が好ましい。

また、本発明のレドツクス化合物を使用することができる別の有用な被覆一体化形態は、米国特許3,415,644号、同3,415,645号、同3,415,646号、同3,415,647号、及び同3,433,707号、ドイツ特

既出版(O.L.S.)は、426,980号に記載されている。

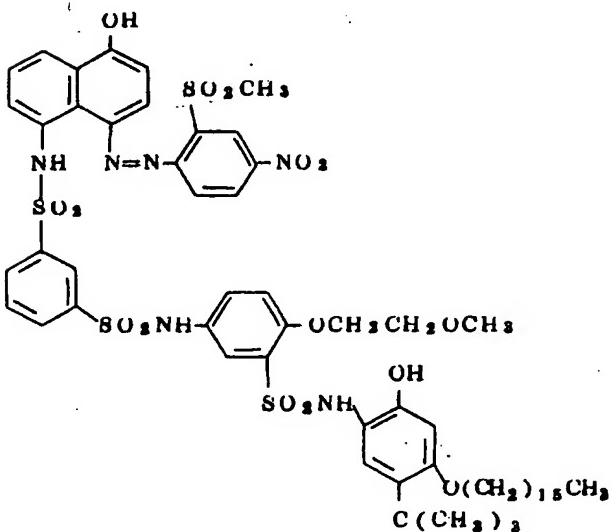
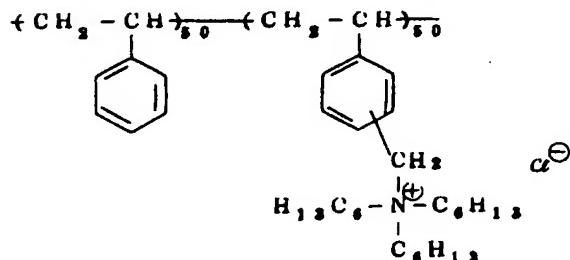
別の望ましい態様においては、支持体-中和層-中和速度調節層-感光層の配列をもつ重層構成の受像要素と、支持体の上に単数または複数の感光層（感光要素）を順次並布したものとを面対面の関係で重ね合わせて、この両要素の間に、やはり前述のアルカリ性処理液を展開することにより処理される。この際、受像要素を転写後に剥離してもよいし、また米国特許3,415,645号に記されているように、受像層支持体を透明とし、かつ受像層と感光層の間に反射層を設けて剥離することなく、そのまま像を鑑賞できるようにしてよい。

本発明を以下の具体例によつてさらに説明する。
(色素放出レドックス化合物を以下D&R化合物
といふ)

案例分析 /

透明なポリエスチル支持体の上に順次、以下の層を塗布した感光シートを作製した。

(II) 下記の複染剤 ($3.09 / m^2$) とセラチン ($3.09 / m^2$) を含有する複染層。

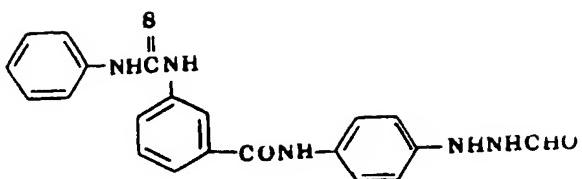


(2) 二酸化チタン (20 g/m^2) およびセラチン (3.0 g/m^2) を含有する白色反射層。

(3) カーボンブラック ($2.709/m^2$) およびセラチン ($2.709/m^2$) を含有する遮光層。

(4) 下記のシアン D H R 化合物 ($0.449/m^3$)、トリシクロヘキシルホスフェート ($0.099/m^3$)、 α , β -ジ(1-ベンタデシル)ヒドロキノン ($0.019/m^3$) およびゼラチン ($0.89/m^3$) を含有する層。

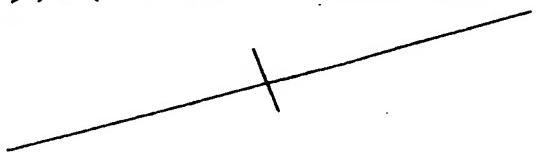
(8) 赤感性の内部潜像型直接反転臭化銀乳剤(銀の量で $1.039/m^2$)、ゼラチン($1.29/m^2$)、下記の造影剤($0.059/m^2$)およびペンタデシルヒドロキノンスルホン酸ナトリウム($0.139/m^2$)を含有する層。



(6) 2,5-ジ(tert-ペニタデシル)ヒドロキノン ($0.719/m^2$)、ビニルビロリドンと酢酸ビニルの共重合体(モル比7:3) ($0.249/m^2$)およびセラチン ($0.69/m^2$)を含有する層。

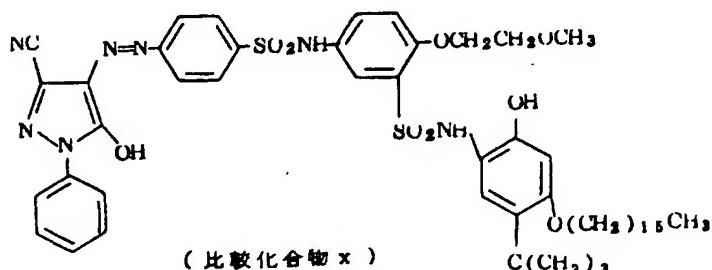
(7) セラチン ($0.49/m^2$)を含有する層。

(8) 下記のマゼンタDRR化合物 ($0.369/m^2$)、トリシクロヘキシルホスフェート ($0.089/m^2$)、2,5-ジ(tert-ペニタデシル)ヒドロキノン ($0.019/m^2$)およびセラチン ($0.69/m^2$)を含有する層。



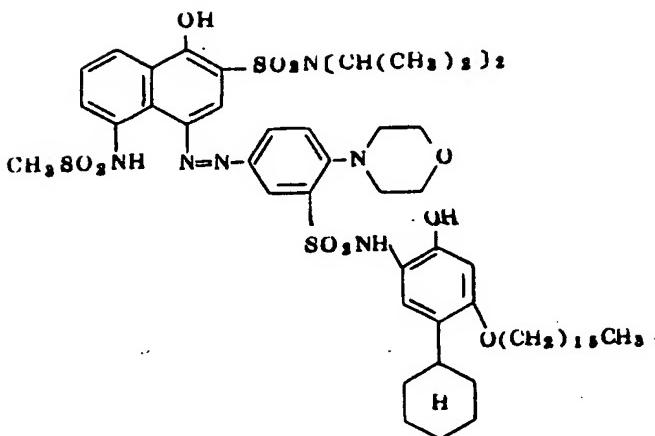
を含有する層。

(9) セラチン ($0.49/m^2$)を含有する層。
(10) 下記のイエローDRR化合物 ($0.389/m^2$)、トリシクロヘキシルホスフェート ($0.139/m^2$)、2,5-ジ(tert-ペニタデシル)ヒドロキノン ($0.019/m^2$)およびセラチン ($0.79/m^2$)を含有する層。



(11) 青感性の内部潜像型直接反転臭化銀乳剤(強度で $1.099/m^2$)、セラチン ($1.19/m^2$)、層(5)と同じ造被剤 ($0.0479/m^2$)およびベンタデシルヒドロキノンスルホン酸ナトリウム ($0.079/m^2$)を含有する層。

(12) セラチン ($1.09/m^2$)を含有する層。



(9) 青感性の内部潜像型直接反転臭化銀乳剤(強度で $0.829/m^2$)、セラチン ($0.99/m^2$)、層(8)と同じ造被剤 ($0.0379/m^2$)およびベンタデシルヒドロキノンスルホン酸ナトリウム ($0.089/m^2$)を含有する層。

(10) 2,5-ジ(tert-ペニタデシル)ヒドロキノン ($0.719/m^2$)、ビニルビロリドンと酢酸ビニルの共重合体(モル比7:3) ($0.249/m^2$)およびセラチン ($0.69/m^2$)

下記組成の処理液を 0.89 破裂可能な容器に充填した。

処理液

1-(p-トリル)-4-ヒドロキシメチル-4-メチル-3-ピラゾリジノン	6.99
tert-ブチルヒドロキノン	0.29
3-メチルベンゾトリアゾール	3.59
亜硫酸ナトリウム(無水)	0.29
カルボキシメチルセルロース・Na塩	5.89
カーボンブラック	15.09
水酸化カリウム(2.5%水溶液)	20.0cc
ベンジルアルコール	1.5cc
H ₂ O	58.0cc

透明なポリエステル支持体の上に、順次、以下の層を塗布したカバーシートを作製した。

(1) アクリル酸とアクリル酸ブチルの80対20(重量比)の共重合体 ($2.29/m^2$) および1,4-ビス(2,3-エポキシプロポキシ)-ブタ

ン (0.44 g/m^2) を含有する層。

(2) アセチルセルロース (1.00 g) のアセチルセルロースを加水分解して、 39.4% のアセチル基を生成する。) (3.89 g/m^2) およびステレンと無水マレイン酸の 60 対 40 (重量比) の共重合体 (分子量約 5 万) (0.29 g/m^2) および 3-(β -シアノエチルチオ)-1-フェニルテトラゾール (0.115 g/m^2) を含有する層。

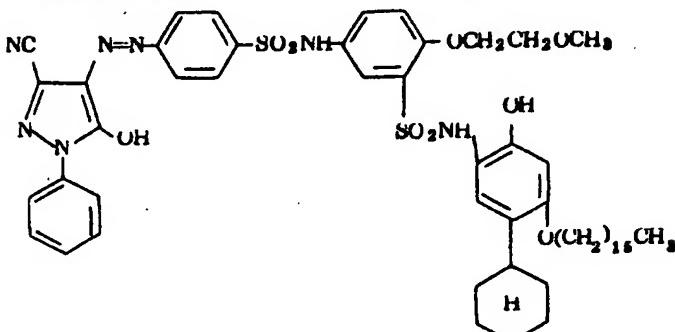
(3) 増化ビニリデンとメチルアクリレートとアクリル酸の 15 对 12 对 3 (重量比) の共重合体ラテックス (2.59 g/m^2) およびポリメチルメタアクリレートラテックス (粒径 $1 \sim 3 \mu\text{m}$) (0.039 g/m^2) を含有する層。

前記感光材料を試料 A とし、層 (4) のイエロー DR R 化合物のみを表-1 の化合物に入れ換えた試料 B、C、および D を作製した。試料 A～D を露光後、前記処理液およびカバーシートと共に一体化して、それぞれ 10°C 、 25°C および 35°C の条件で、押圧部材により成形板を 80

μm の厚みに展開して、転写色画像を得た。その結果を表-1 に示した。

表-1 より明らかのように、試料 A および B にくらべて、試料 C および D は低温 (10°C) の最高反射強度 (D_{max}) が高い良好な特性値を示した。

比較化合物 y :



(4) 上記実施例 1 の(4)の層

このようにして作製した感光材料を A' とし、上記層(4)のイエロー DR R 化合物のみ表-2 の化合物に入れかえた試料 B'、C'、および D' を作製した。

試料 A'～D' を露光後、上記実施例 1 と同様に処理液カバーシートとともに一体化して、それぞれ 10°C 、 25°C および 35°C の条件で、転写画像を得た。その結果を表-2 に示す。表-2 より明らかのように低温 (10°C) において、C は A よりも、D は B よりもそれぞれ高い D_{max} が達成されている。

表-1

試料名	DR R 化合物 番号	D _{max}		
		10°C	25°C	35°C
A	比較化合物 x	1.77	1.94	1.92
C	化合物 30	1.90	1.99	1.97
B	比較化合物 y	1.89	1.98	1.94
D	化合物 26	2.00	2.00	2.00

実施例 2

透明なポリエスチル支持体の上に順次以下の層を塗布した。

(1) 上記実施例 1 の(1)の層

(2) (2) (2)

(3) (3) (3)

(4) (4) (4)

(5) (5) (5)

表 2

試料名	D R R 化合物 番 号	λ _{m a x}		
		10 °C	25 °C	35 °C
A'	比較化合物 x	1.46	1.70	1.82
C'	化合物 30	1.67	1.82	1.90
B'	比較化合物 y	1.64	1.75	1.90
D'	化合物 26	1.82	1.94	1.90

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:



BLACK BORDERS

- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT OR DRAWING
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- GRAY SCALE DOCUMENTS
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.